

SÉRIE A, N° 298.
N° D'ORDRE
953.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Ernest CHARON,

Chef des Travaux du laboratoire de Chimie organique
à l'École des Hautes Études.

1^{re} THÈSE. — SUR L'ALDÉHYDE CROTONIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL, {
LIPPMANN, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

10

SÉRIE A, N° 298.

N° D'ORDRE

933.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Ernest CHARON,

Chef des Travaux du laboratoire de Chimie organique
à l'École des Hautes Études.

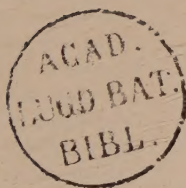
1^{re} THÈSE. — SUR L'ALDÉHYDE CROTONIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL,
LIPPMANN, } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints.....	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR CHARLES FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance
de son élève

E. CHARON.

A MON AMI

GEORGES GRINER.

PREMIÈRE THÈSE.

SUR

L'ALDÉHYDE CROTONIQUE.

INTRODUCTION.

Les composés non saturés à 3 et à 6 atomes de carbone ont été l'objet de fort beaux travaux dans ces dernières années et les recherches effectuées avec les essences naturelles ont également beaucoup contribué à étendre nos connaissances sur les composés de ce genre à 10 atomes de carbone et les séries voisines; mais l'étude des dérivés intermédiaires est encore presque tout entière à faire, malgré le grand intérêt théorique et pratique qu'elle présente.

Si elle n'a pas été poussée plus activement, c'est qu'elle offre des difficultés spéciales en raison de l'instabilité des produits étudiés.

Il est tout d'abord difficile de les préparer en quantités notables. De plus, les réactions générales qui permettent de transformer si facilement les différents groupements fonctionnels s'accompagnent souvent, avec les composés non saturés, de réactions secondaires qui empêchent de parvenir aux résultats espérés et théoriquement prévus.

Pour pouvoir modifier les groupements fonctionnels en respectant le caractère non saturé et réciproquement pour transformer l'état de saturation sans modifier les

groupements fonctionnels, il faut recourir à des méthodes spéciales peu nombreuses.

Enfin, sous l'action des réactifs employés, il peut se produire des transformations isomériques et l'on a à tenir compte pour ces corps de toutes les formes possibles d'isomérisie, quelquefois simultanément.

Cette étude de l'aldéhyde crotonique a été entreprise dans le but d'étendre nos connaissances sur les composés non saturés à 4 atomes de carbone, en essayant autant que possible d'employer des réactions générales qui pourront être appliquées à l'étude des séries supérieures.

Je suis parvenu, par cette voie, à préparer un certain nombre de composés nouveaux, dérivés des séries non saturées en C^4 et C^8 .

Dans l'exposé de ce travail, la première Partie sera consacrée à une revue des procédés de préparation de l'aldéhyde crotonique en insistant sur les conditions nécessaires pour obtenir les meilleurs rendements.

Nous verrons ensuite comment on peut déterminer par oxydation la formule de l'aldéhyde employée : ce sera l'objet du deuxième Chapitre.

Dans la troisième Partie, seront décrits le mode opératoire et les résultats de la réduction opérée dans des conditions spéciales; cette opération donne deux composés intéressants dont l'étude détaillée fera l'objet des deux derniers Chapitres de ces recherches.

Le premier de ces composés, l'alcool crotonylique n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté et nous connaissons à peine ses dérivés.

Quant au second, c'est un produit nouveau à 8 atomes de carbone, le dipropénylglycol; c'est par son étude que l'on terminera.

Ce travail a été poursuivi et exécuté dans le laboratoire de M. le professeur Friedel, à la Sorbonne; que ce maître éminent, qui m'a prodigué ses encouragements et ses con-

seils, me permette de lui en exprimer ici ma profonde reconnaissance.

J'ai été guidé à mes débuts par M. Griner, préparateur à la Faculté des Sciences ; les recherches qui suivent sont en partie la suite naturelle de ses travaux. Je ne saurais trop le remercier de l'affectueuse sympathie qu'il m'a constamment montrée.

J'associerai à ces noms celui d'Alphonse Combes, maître de Conférences à la Faculté des Sciences, dont la mort prématurée fut une perte si cruelle pour tous ceux qui l'ont connu. Dès mon entrée au laboratoire, il fut pour moi un maître et un ami : son souvenir ne s'effacera jamais de ma pensée.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE.

M. Lieben ⁽¹⁾ signala la présence de l'aldéhyde crotonique dans les produits de polymérisation de l'aldéhyde ordinaire sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Il le désignait sous le nom d'*éther* de l'aldéhyde. M. Bauer ⁽²⁾ sous le nom d'*akraldéhyde* décrivit le même produit obtenu en effectuant la polymérisation par l'action du chlorure de zinc.

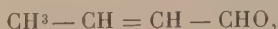
Kékulé ⁽³⁾ l'obtint également avec différents agents de condensation : acide chlorhydrique, oxychlorure de carbone, etc. Il décrivit ce mode de préparation qui lui avait donné les meilleurs résultats. Il condensait l'aldéhyde éthylique à chaud en présence d'une trace de chlorure de zinc ; il y a séparation d'une molécule d'eau.

(1) LIEBEN, *Annalen der Chemie*, supp. t. I, p. 117.

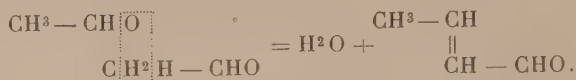
(2) BAUER, *Annalen der Chemie*, t. CXVII, p. 141.

(3) KÉKULÉ, *Annalen der Chemie*, t. CLXII, p. 92.

Il donna la première formule de constitution de l'aldéhyde crotonique



dont il expliquait la formation d'après la réaction



Il nous a fait connaître de plus les principales réactions de cette aldéhyde et quelques-uns de ses dérivés.

Il a surtout beaucoup insisté sur l'exactitude de la formule de constitution qu'il avait donnée.

Cette aldéhyde oxydée donnant le même acide que celui que l'on obtient en partant du cyanure d'allyle, ces recherches conduisirent à de nombreux travaux qui ne se sont arrêtés que lorsqu'on eut reconnu que dans la formation du cyanure d'allyle il y avait isomérisation et passage de la forme instable



à la forme stable



C'est là un fait qui paraît dominer toute l'histoire des composés éthyléniques à 4 atomes de carbone.

Les formes stables sont celles qui présentent la double liaison de la molécule entre les deux carbones centraux.

Ces faits étant en dehors du sujet, je ne m'étendrai pas sur ce point.

Wurtz ⁽¹⁾ revint sur la réaction qu'avait étudiée Kékulé et il reconnut que le mode général de formation de l'aldéhyde crotonique repose sur l'aldolisation préalable de l'aldéhyde éthylique et sur la décomposition subsé-

(¹) WURTZ, *Bulletin de la Société chimique*, vol. XVII, p. 436.

quente de l'aldol avec formation d'eau et d'aldéhyde crotonique. Ces réactions sont représentées par les formules suivantes :



Il a, le premier, obtenu et décrit l'aldol terme de passage, en a donné la formule et démontré ainsi que les vues théoriques de Kékulé étaient justes, quoique ce dernier n'ait obtenu que l'aldéhyde non saturée sans isoler le terme intermédiaire de la réaction.

Wurtz ⁽¹⁾ démontra que l'aldol pur se décompose à la distillation sous la pression atmosphérique, en eau et aldéhyde crotonique et que, inversement, on peut repasser de l'aldéhyde crotonique à l'aldol par fixation d'eau.

Il pratiquait l'aldolisation en liqueur acide; les deux modes de préparation que nous décrirons plus loin utilisent l'aldolisation en liqueur alcaline; les rendements sont, dans ces conditions, bien supérieurs.

Outre le procédé de Kékulé où l'on opère la condensation en présence de chlorure de zinc, procédé dont M. Muller ⁽²⁾ a déterminé les meilleures conditions expérimentales, deux autres méthodes sont applicables pour la préparation de l'aldéhyde crotonique.

La première en date est celle de M. Lieben; elle donna à son auteur l'aldéhyde non saturée dès 1860, en même temps que M. Bauer signalait sa formation dans des conditions presque identiques.

En 1880, M. Lieben ⁽³⁾, dans son travail sur cette question fait avec M. Zeisel, résuma les conditions dans lesquelles il fallait se placer pour obtenir des rendements

⁽¹⁾ WURTZ, *Bulletin de la Société chimique*, vol. XLII, p. 286.

⁽²⁾ MULLER, *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, vol. VI, p. 796.

⁽³⁾ LIEBEN et ZEISEL, *Monatshefte*, vol. I, p. 820.

avantageux; enfin, en 1892, à la suite d'une Communication de MM. Newbury et Orndorff sur le même sujet, il a publié le mode opératoire qu'il avait suivi.

Ces deux méthodes seront données plus loin avec les diverses modifications que leur étude attentive a permis d'y apporter.

Remarquons, pour terminer ce rapide historique, que la formation de l'aldéhyde crotonique a été signalée dans de nombreux cas.

D'abord, on constate la présence de ce corps dans tous les produits où se forme l'aldéhyde éthylique. Il résulte de la condensation de cette dernière avec perte d'eau.

C'est également à cette cause que l'on doit rapporter sa présence dans les produits de queue de la rectification des alcools ⁽¹⁾.

On doit signaler aussi sa formation dans la décomposition des formines de l'érythrite ⁽²⁾ et dans la décomposition de l'acide coumalique en présence de l'eau à 175° ⁽³⁾.

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE.

Procédé Lieben.

L'excellente méthode d'aldolisation des aldéhydes, décrite par M. Lieben ⁽⁴⁾, a été le point de départ de nombreuses recherches sur ce sujet.

La condensation repose sur l'action des sels alcalins ou des alcalis très étendus. Il faut employer l'alcali en solution d'autant plus concentrée que le poids moléculaire de l'aldéhyde avec laquelle on opère est plus élevé.

⁽¹⁾ J.-A. MULLER, *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, vol. VI, p. 796.

⁽²⁾ HENNINGER, *Annales de Chimie*, 6^e série, t. VII, p. 217.

⁽³⁾ PECHMANN, *Annalen der Chemie*, t. CCLXIV, p. 300.

⁽⁴⁾ LIEBEN et ZEISEL, *Monatshefte*, vol. I, p. 820, et LIEBEN, *Monatshefte*, vol. XIII, p. 513.

Dans le cas de l'aldéhyde éthylique, on emploie comme agent de condensation une solution aqueuse d'acétate de sodium à 28 pour 100. On chauffe, en tubes scellés, un mélange de 10^{cc} de cette solution avec 50^{cc} d'aldéhyde. Ces rapports peuvent être légèrement modifiés. Il importe de chauffer le tube couché de telle façon que les deux liquides aient le plus de points de contact possible. La température préférable est de 97°-100°. Au-dessous, la réaction marche beaucoup moins bien; au-dessus de 100°, il y a formation de produits de condensation plus avancée et les rendements sont considérablement diminués.

Lorsque l'on mélange les solutions, l'aldéhyde s'empare de l'eau de la solution saline et le sel se dépose cristallisé. Quand on chauffe, le sel repasse en solution et les deux couches réapparaissent. La réaction paraît terminée lorsque le liquide a subi une contraction d'environ $\frac{1}{8}$: la couche supérieure doit être légèrement jaune. Si elle était incolore, ce serait l'indice que la condensation ne s'est pas effectuée; si elle est jaune foncé, au contraire, on doit en conclure que le produit est en partie résinifié.

Pour obtenir de bons résultats, la durée de la chauffe doit être d'environ trente-six heures.

L'opération terminée, on réunit le contenu d'un certain nombre de tubes et l'on distille au bain-marie. Le produit obtenu est redistillé une seconde fois.

Les deux résidus sont réunis et distillés à la vapeur d'eau. La partie liquide surnageant le produit distillé est décantée, et la solution aqueuse, redistillée de nouveau, donne une nouvelle quantité de produit que l'on réunit à la première.

On obtient ainsi, pour 100 parties d'aldéhyde éthylique, point de départ, 30-33 parties non transformées que l'on retrouve dans la première distillation au bain-marie; 40 à 45 parties de produit distillable à la vapeur. Le reste est formé de résines non volatiles.

La partie distillée à la vapeur renferme moitié d'aldéhyde crotonique, l'autre partie est constituée par des produits de condensation plus avancée. Si l'on veut éviter une polymérisation de ces produits à la distillation fractionnée, il est nécessaire de les séparer sous pression réduite.

On voit que, par ce procédé, pour 100 parties d'aldéhyde employée, 68 à 70 parties sont condensées avec un rendement de 21 pour 100 en aldéhyde crotonique, soit 30 à 35 pour 100 du rendement théorique, puisque $\frac{4}{3}$ environ de l'aldéhyde a échappé à la condensation.

Procédé Newbury et Orndoff (1).

On prépare, par décomposition de la paraldéhyde par une trace d'acide sulfurique, de l'aldéhyde éthylique pure bouillant à 21°. Pour obtenir un produit pur, il est nécessaire de le rectifier avec une colonne Le Bel-Henninger à dix boules. Une seule distillation, dans ces conditions, permet de le séparer de la paraldéhyde et de la métaldéhyde qu'il renferme.

200^{gr} de cette aldéhyde, refroidis soigneusement à 0°, seront peu à peu dissous dans 200^{gr} d'eau également à 0°. Il faut opérer lentement, car, si la température s'élève quelque peu, on perd une quantité notable d'aldéhyde, et les rendements sont abaissés d'autant.

On opère dans une fiole de 1^{lit} environ, maintenue dans l'eau glacée.

L'aldéhyde doit être aldolisée immédiatement après sa rectification. Si elle a subi un commencement de polymérisation, la solution d'aldéhyde à aldoliser se trouve plus étendue qu'elle ne devrait l'être, et la réaction marche moins bien.

(1) NEWBURY et ORNDOFF, *Monatshefte*, vol. XIII, p. 516.

On doit éviter aussi de verser l'eau dans l'aldéhyde; car, dans ces conditions, l'élévation de température porte sur un corps bouillant à 21°; on en perd, par conséquent, beaucoup et même quelquefois les ballons éclatent.

La solution aqueuse d'aldéhyde est ramenée à zéro et additionnée peu à peu de 10^{gr} de carbonate de potasse pur, en poudre et bien sec. On n'obtient de bons résultats qu'avec un produit très sec. Il faut maintenir le ballon constamment dans la glace fondante pendant la dissolution du carbonate.

Si l'on verse d'un seul coup le carbonate dans le mélange, il se produit un fort échauffement, et une grande partie de l'aldéhyde se volatilise; si l'on maintient la fiole bouchée, elle éclate.

Il faut verser le carbonate par petites portions : 0^{gr}, 50 à la fois, par exemple. Le refroidissement ne doit pas être trop considérable. Si le mélange d'eau et d'aldéhyde peut être fait dans la glace et le sel, l'aldolisation, dans ces conditions, s'opère mal. Elle demande beaucoup plus de temps si l'on a refroidi au-dessous de 0°. On ne doit pas descendre au-dessous de cette température, si l'on veut obtenir de bons rendements, et l'on ne devra employer, dans cette phase de la préparation, que la glace fondante pour refroidir.

Une fois l'addition du carbonate complète, le ballon est sorti de l'eau et abandonné, pendant quatorze à dix-huit heures, dans un endroit frais.

Au bout de ce temps, la solution est devenue sirupeuse et légèrement jaunâtre, si l'opération a bien marché. Une coloration foncée est l'indice d'une opération trop avancée. Il se sépare, lorsque l'aldéhyde a été mal rectifiée, des aiguilles blanches, soyeuses, de métaldéhyde.

Si l'on a refroidi trop fortement pendant l'addition du carbonate de potasse, le liquide se colore à peine et, au lieu de donner un bon rendement en aldol, on en extrait surtout de la paralaldéhyde. L'opération est manquée.

La solution est alors épuisée par son volume d'éther. Cette première opération enlève, outre la plus grande partie de l'aldol, tous les produits de polymérisation plus avancée qui colorent la solution. Le second épuisement donne de l'aldol presque pur. Pour épuiser totalement la solution, on la neutralise avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu, et on l'épuise soigneusement une troisième fois avec la moitié de son volume d'éther.

Dans ces conditions, on a fait passer en solution éthérée à peu près la totalité des produits formés, soit 90 pour 100 de l'aldéhyde éthylique employée.

Les séparations de la solution aqueuse et de l'éther doivent être faites avec beaucoup de soin, sinon on introduit dans la solution éthérée une solution alcaline ou acide, si l'on a quelque peu dépassé le terme lors de la neutralisation. En chassant l'éther ensuite au bain-marie, la présence d'acide ou d'alcali peut provoquer une polymérisation.

Pour ne pas avoir d'insuccès, il faut prendre les précautions les plus minutieuses, sinon, dans la décomposition de l'aldol, on verra le rendement en aldéhyde crotonique diminuer considérablement et l'on n'obtiendra que des résines brunes épaisses.

Le produit résultant de l'évaporation de l'éther au bain-marie est constitué par de l'aldéhyde, de l'éther, de la paraldéhyde, de l'aldol et des produits de condensation plus avancée.

J'ai, dans certaines opérations, chassé l'éther en portant la température du mélange jusqu'à 70°. Dans ces conditions, il ne doit plus rester d'aldéhyde éthylique. On peut reconnaître, d'ailleurs, que la quantité qui distille avec l'éther est relativement faible.

Le produit d'épuisement a déjà une forte odeur crotonique, quoiqu'il ne renferme que des traces de cette aldéhyde.

Pour le décomposer, on l'introduit par fractions de 125^{gr}

à 250^{gr} environ dans un ballon de 500^{cc} surmonté d'un tube Le Bel-Henninger à cinq boules. On chauffe ce ballon à feu nu, en intercalant, entre le bec Bunsen et le ballon, une toile métallique disposée à 2^{mm} ou 3^{mm} du ballon, pour éviter toute surchauffe locale qui résinifie une partie du produit.

La température s'élève peu à peu de 70° à 104°-105°, puis arrive un moment où le thermomètre placé au sommet de la colonne commence à baisser, malgré la surchauffe. L'opération est terminée. On doit décomposer l'aldol avant toute transformation en paralbol, pour obtenir de bons rendements.

Le produit qui a distillé est un mélange d'eau, d'aldéhyde éthylique et d'aldéhyde crotonique; il est divisé en deux couches.

On enlève l'eau à l'aide du chlorure de calcium. Je me suis assuré que la solution chlorocalcique, malgré son odeur très forte, ne renferme que des traces d'aldéhyde crotonique. Quant au mélange des aldéhydes, on verra plus loin comment on le sépare en ses constituants.

J'insisterai ici sur la formation, en quantité considérable, d'aldéhyde éthylique. La proportion peut atteindre environ le tiers du rendement en aldéhyde crotonique. Comme on a chauffé au préalable à 70°, il est facile de concevoir que cette aldéhyde provient du phénomène suivant :

En même temps qu'une partie de l'aldéhyde éthylique s'est aldolisée, une autre partie a donné de la paralbol, qui se dépolymérise lorsqu'on chauffe pour décomposer l'aldol.

La formation d'aldéhyde en quantité aussi considérable peut provenir aussi d'un dédoublement d'une molécule d'aldol en deux molécules d'aldéhyde éthylique. Cette équation a été donnée par Wurtz. La présence de la paralbol dans les produits de l'aldolisation permettrait

aussi de l'expliquer comme je l'ai dit plus haut. Cette question demande de nouvelles recherches ; je me propose d'y revenir.

Comparaison des deux procédés.

Si l'on compare les deux procédés, on peut reconnaître que le procédé de M. Lieben comporte certaines difficultés spéciales très incommodes à surmonter.

Son avantage sur le procédé Newbury et Orndoff, c'est d'éviter un épuisement à l'éther. En dehors de ce point, ce procédé présente de nombreuses causes d'insuccès.

D'abord, un tiers au moins de l'aldéhyde échappe à la réaction et doit être récupéré, ce qui ne va pas sans quelque perte. De plus, une opération en tubes scellés ne permet guère d'expérimenter sur des quantités un peu notables de substance. On peut se servir d'autoclaves, mais la plupart des petits modèles de ces appareils sont peu pratiques. Le procédé qui a donné les meilleurs résultats consiste simplement à se servir d'un siphon à chlorure de méthyle dont on dévisse la tête. L'ouverture étant de très petit diamètre, on peut facilement la fermer en évitant les fuites, même à chaud.

Une autre difficulté consiste à régler la température trente-six heures consécutives entre 98° et 100°. On y parvient en opérant au bain-marie. Les bains d'air sont très difficiles à régler exactement et, d'autre part, toute surchauffe amène une destruction rapide des produits formés. A une température inférieure à 98°, la réaction ne marche plus.

Constatant la séparation si nette en deux couches du liquide extrait des tubes, j'ai essayé d'en séparer les constituants sans employer la distillation à la vapeur.

On sépare la couche aqueuse à l'aide d'un entonnoir à

robinet. Cette couche, chauffée au bain-marie, donne environ un dixième de l'aldéhyde éthylique employée; le reste est constitué par de l'eau, de l'acétate de soude, et un peu de produits de polymérisation de l'aldéhyde.

Quant à la partie supérieure, si on la distille d'abord à feu nu et ensuite dans le vide, on constate qu'elle renferme très peu d'aldéhyde crotonique. Il passe d'abord beaucoup d'aldéhyde ordinaire, de l'eau, puis un peu d'aldéhyde crotonique, enfin une notable quantité d'aldol; il reste dans le ballon des produits de condensation plus avancée.

On comprend maintenant la marche de la réaction. L'aldéhyde crotonique n'existe qu'en très faible quantité dans le liquide extrait des tubes; en réalité, ce liquide est composé presque exclusivement par une solution très riche en aldol. L'aldéhyde crotonique, produit de déshydratation, ne prend naissance qu'au moment de la distillation à la vapeur. M. Lieben a donc eu entre les mains un moyen très commode de préparer l'aldol ordinaire en grande quantité avant MM. Newbury et Orndoff. Il ne l'a pas signalé, du moins en ce qui concerne les dérivés de l'aldéhyde éthylique.

On peut conclure qu'au laboratoire c'est le procédé Newbury et Orndoff modifié tel que je l'ai décrit qui doit être employé. Les résultats sont certains et le procédé est facile à appliquer. L'épuisement à l'éther est largement compensé par la facile aldolisation de l'aldéhyde à froid, d'une part, et par la décomposition si simple de l'aldol à chaud.

Si un jour quelque dérivé crotonique prenait une importance industrielle, alors peut-être aurait-on intérêt, avec l'outillage mécanique de l'industrie, à pratiquer le procédé Lieben. A l'heure actuelle, il est moins facile à appliquer.

RECTIFICATION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE.

J'ai omis jusqu'ici de parler de la rectification de l'aldéhyde. Dans mon cas il me fallait surtout obtenir le plus fort rendement possible; peu m'importait si le produit était plus ou moins aqueux. Aussi ai-je toujours évité de sécher à chaud. Cette opération ne va pas sans perte par polymérisation. Il est aussi avantageux d'opérer dans l'acide carbonique; on évite ainsi une légère oxydation immédiate à l'air; néanmoins, si l'opération est rapidement menée, cette cause de perte est négligeable.

J'ai opéré la rectification avec une colonne Le Bel à cinq boules.

Tout ce qui passe avant 50° est constitué par de l'aldéhyde éthylique aqueuse. A cette température, l'odeur crotonique devient manifeste.

De 50° à 98° passe un mélange d'eau et d'aldéhydes éthylique et crotonique. On le recueille sur le chlorure de calcium.

La portion 98°-108° est mise de côté; c'est le produit avec lequel j'ai opéré. La plus grande partie passe, bien entendu, à 104°-105°.

Au-dessus de 108°, on continue la distillation jusqu'à 130°. Cette partie est encore riche en aldéhyde crotonique. Elle renferme également beaucoup de paraldéhyde et des produits de condensation plus avancée.

Les produits supérieurs ne renferment plus d'aldéhyde crotonique; j'ai réussi à en séparer un composé donnant des dérivés cristallisés sur lesquels je reviendrai.

En appliquant le même système de fractionnement à la portion 50°-98°, on arrive à la séparer en eau, qui reste combinée au chlorure de calcium, et en aldéhydes éthylique et crotonique.

La portion passant au-dessus de 110°, par de nouvelles

distillations, se scinde également en aldéhyde crotonique et produits supérieurs, surtout paraldéhyde.

En opérant ainsi dans des opérations bien réussies, on peut parvenir à des rendements de 40 pour 100 en aldéhyde crotonique, renfermant environ 90 pour 100 d'aldéhyde réelle, un peu d'eau et un peu de paraldéhyde.

C'est sur un produit de cette nature que les opérations suivantes d'oxydation et de réduction ont été effectuées.

On peut d'ailleurs préparer avec ce mélange de l'aldéhyde très pure, mais on en perd toujours une partie.

DEUXIÈME PARTIE.

OXYDATION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE.

Comme on l'a vu plus haut l'aldéhyde crotonique, quel que soit le procédé employé pour sa préparation, est un produit présentant un point d'ébullition peu régulier.

On n'obtient un point d'ébullition fixe qu'en séchant à chaud sur le chlorure de calcium, et c'est toujours aux dépens d'une partie de l'aldéhyde qui se polymérise. La formule de constitution permet de supposer l'existence de deux isomères stéréochimiques et d'un isomère de position.

Il a paru intéressant de chercher si l'on n'avait pas affaire à un cas de ce genre.

L'existence d'un isomère de position répondant à la formule



paraît bien improbable, en raison de la grande instabilité des composés en C^{r} présentant un groupement analogue. Le mode de recherche adopté permettrait d'ailleurs de reconnaître l'existence d'un composé de cette nature.

Étant donné que l'on connaît les deux acides stéréo-

isomères correspondant aux deux autres composés aldéhydiques possibles, il était naturel de recourir à l'oxydation pour parvenir au but cherché.

L'acide crotonique le plus anciennement connu fond à 71° , l'autre fond à $15^{\circ}, 5$ et donne, avec le premier, un composé liquide ⁽¹⁾.

Dans l'oxydation, il faut, bien entendu, opérer dans des conditions telles que l'acide donnant la combinaison liquide ne se transforme pas en son isomère solide, transformation qui se réalise très facilement à température élevée.

A l'exemple de Kékulé ⁽²⁾, j'ai oxydé l'aldéhyde à l'aide de l'oxyde d'argent.

A une solution aqueuse saturée d'aldéhyde crotonique à $\frac{1}{10}$ environ, on ajoute un excès d'oxyde d'argent bien lavé. On abandonne pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire en agitant de temps en temps, puis on porte pendant quelques heures à 50° . Lorsque l'odeur crotonique a complètement disparu, on ajoute un léger excès de carbonate de soude pour décomposer le crotonate d'argent. On calcule la quantité de sel alcalin à ajouter en supposant que toute l'aldéhyde a donné de l'acide crotonique. On filtre à la trompe; on lave l'argent, l'excès d'oxyde d'argent et le carbonate d'argent séparés; on obtient ainsi une solution incolore. On évapore cette solution dans le vide.

On peut déjà constater que le résidu sec est composé d'un seul crotonate, le crotonate correspondant à l'acide fondant à 71° et d'un excès de carbonate de soude. Pour régénérer l'acide de ce crotonate, on le traite par l'acide sulfurique étendu en léger excès en refroidissant soigneusement. La solution est ensuite épuisée par la ligroïne qui

⁽¹⁾ WISLICENUS, *Chemiker Zeitung*, t. LXXVIII, p. 1756.

⁽²⁾ KÉKULÉ, *Annalen der Chemie*, t. CLXII, p. 111.

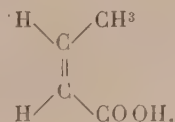
abandonne l'acide en cristaux jaunâtres. Ces cristaux, souillés encore d'une trace de matière résineuse, fondent déjà à 68°. Une ou deux cristallisations à froid dans la ligroïne donnent un produit fondant à 71°. Ce dissolvant est, de tous ceux qui ont été essayés, celui qui donne les meilleurs résultats. On peut encore purifier l'acide crotonique en le distillant dans le vide; on obtient un résultat identique. Dans les conditions précédentes, l'acide crotonique, fondant à 15°, 5, n'est pas transformé.

On a opéré, bien entendu, avec l'aldéhyde séchée à froid sur le chlorure de calcium, car la polymérisation, constatée lorsqu'on sèche à chaud, pourrait entraîner comme conséquence la disparition d'un des deux isomères possibles plus sensible à l'action des réactifs.

Le produit employé était encore aqueux et renfermait, de plus, un peu de paraldéhyde entraînée à la distillation.

On a opéré, d'une part, avec une portion passant sous la pression ordinaire à 98°-104° et, d'autre part, avec la portion qui distille à 104°-108°. Ces deux parties ont donné des résultats à peu près identiques. Le rendement est seulement un peu moins élevé avec la portion 104°-108°, certainement plus riche en paraldéhyde. Les rendements dans certaines opérations atteignaient 90 pour 100 du rendement théorique.

On peut donc admettre que la transformation est totale. L'aldéhyde n'étant pas absolument pure, mais encore aqueuse, on est fondé à conclure que le produit est unique; c'est l'aldéhyde correspondant à l'acide crotonique fondant à 71°, auquel M. Wislicenus a donné la formule



L'étude des produits de la réduction de cette aldéhyde
C.

confirme cette manière de voir. Il est vrai que, dans ce cas, les composés étant liquides, on est moins sûr des résultats.

Voici les résultats de la combustion de deux échantillons d'acide obtenus, l'un de la portion bouillant de 98° à 104° (I) et l'autre de la portion 104° - 108° (II) :

	I.	II.
Matière employée ...	0,2836	0,2626
Acide carbonique	0,5773	0,5350
Eau.....	0,1808	0,172

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour $C^4H^8O^2$.
C.....	55,51	55,55	55,81
H.....	7,08	7,27	6,97

J'ajouterai que ce procédé d'oxydation, s'il exige une quantité notable d'oxyde d'argent, donne l'acide sans isomérisation, ce qui pourrait arriver lorsque l'on emploie l'acide azotique. On peut, d'ailleurs, éviter, après chaque oxydation, la régénération de l'argent à l'état métallique. Le résidu restant sur le filtre est, en effet, un mélange d'oxyde d'argent, d'argent réduit et de carbonate d'argent; il se dissout entièrement dans l'acide azotique, et la solution donne par les alcalis de l'oxyde d'argent, qui, après lavage, peut servir à une nouvelle opération. Je me suis ainsi assuré qu'en suivant cette méthode une quantité limitée d'argent pouvait donner une quantité considérable d'acide sans recourir à la régénération de l'argent à l'état métallique, opération toujours pénible.

L'étude des produits de l'oxydation spontanée de l'aldéhyde crotonique (1) conduit à des résultats analogues. En

(1) KÉKULÉ, *Annalen der Chemie*, t. CLXII, p. 97.

abandonnant l'aldéhyde à l'air, on obtient un magma cristallisé formé de grandes lamelles baignant dans un liquide sirupeux. Le phénomène est en tous points comparable à celui que l'on observe avec l'aldéhyde benzoïque. On sépare les cristaux de l'huile qui les baigne en essorant. Une cristallisation dans la ligroïne donne, de suite, de l'acide crotonique pur.

L'huile séparée, traitée par une solution alcaline, se dissout en partie; la partie insoluble est constituée par une résine neutre incristallisable, d'où je n'ai pas réussi à isoler l'acide crotonique isomérique. De la solution on peut enlever, par un acide et la ligroïne, une nouvelle quantité d'un produit identique à celui que l'on a préalablement obtenu.

Au lieu de faire le traitement à l'alcali, on peut traiter directement l'aldéhyde oxydée par la ligroïne; celle-ci enlève tout de suite l'acide qu'une nouvelle cristallisation donne très pur.

L'oxydation spontanée à l'air de l'aldéhyde crotonique joue un grand rôle dans la résinification de ce composé. J'ai, en effet, toujours réussi à isoler de l'acide solide des résines que j'avais obtenues dans différentes opérations.

De ce qui précède on doit donc conclure que l'aldéhyde crotonique actuellement connue est un produit unique.

TROISIÈME PARTIE.

RÉDUCTION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE.

MM. Lieben et Zeisel ⁽¹⁾ ont essayé, par différents procédés, de passer de l'aldéhyde à l'alcool non saturé correspondant.

(1) LIEBEN et ZEISEL, *Monatshefte*, t. I, p. 823.

L'action du zinc en présence soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide chlorhydrique, l'action de l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'aldéhyde, maintenue toujours acide à l'aide d'acide sulfurique, ne leur ont donné aucun résultat.

Ils ont également essayé sans succès l'action du gaz chlorhydrique, en présence de zinc, sur une solution éthérée de l'aldéhyde et celle de l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse du dérivé bisulfite de l'aldéhyde. Cette solution était maintenue toujours acide à l'aide d'un courant de gaz sulfureux. Le seul procédé qui leur ait donné un résultat est le suivant :

L'aldéhyde, dissoute dans quinze fois son poids d'acide acétique à 50 pour 100, est traitée par trois fois son poids de limaille de fer. La réaction, d'abord abandonnée à la température ordinaire, est ensuite activée en chauffant au bain-marie.

Des produits obtenus on peut séparer deux parties distinctes :

1° Un liquide mobile, bouillant à 75°-78°, que les auteurs ont identifié avec l'aldéhyde butylique normale;

2° Un produit bouillant à 117° et contenant un mélange d'alcool butylique normal et d'alcool crotonylique.

Ce mélange fut saturé de brome, et le tout distillé dans le vide. On réussit ainsi à séparer l'alcool butylique de l'alcool crotonylique.

Ce dernier fut régénéré du dérivé



en le traitant par l'amalgame de sodium, en évitant d'en employer un excès qui eût produit une réaction complète et la formation d'alcool butylique.

Les auteurs parvinrent ainsi avec beaucoup de peine à obtenir un produit bouillant à 117°,5 — 120° après avoir été soigneusement séché. Ce corps fixait une proportion

de brome telle qu'on pouvait le considérer comme renfermant 88,3 pour 100 d'alcool non saturé.

Cette méthode est longue; de plus, les rendements en alcool crotonylique durent être très faibles, les auteurs ne les donnent pas. Il doit se former surtout des produits saturés de la série butylique : aldéhyde et alcool.

Par réduction du chloral crotonique ⁽¹⁾ dans les mêmes conditions les auteurs obtinrent des résultats identiques.

Le mélange alcoolique, séparé de l'aldéhyde butylique et des produits chlorés non réduits, renfermait environ 50 pour 100 de dérivé non saturé.

En employant comme moyen d'hydrogénation la méthode au couple zinc-cuivre de MM. Gladstone et Tribe, déjà appliquée par M. Griner à l'acroléine ⁽²⁾, j'ai obtenu des résultats tout différents de ceux cités plus haut. Quelle que soit la portion de l'aldéhyde réduite, celle passant de 98° à 104°, ou celle qui distille de 104° à 110°, les résultats sont identiques et confirment les faits démontrés par l'oxydation.

Voici comment on a opéré :

Une solution renfermant environ 10 pour 100 d'aldéhyde crotonique est versée sur du couple zinc-cuivre fraîchement et soigneusement préparé. Pour réduire 120^{gr} d'aldéhyde, on emploie le couple formé avec 120^{gr} de feuilles de zinc, et l'on ajoute au mélange, en plusieurs fois ou d'un seul coup, 200^{gr} d'acide acétique.

Le dégagement d'hydrogène dans ces conditions est faible, beaucoup moins vif que si le couple fonctionnait en présence d'acide acétique seul. Du jour au lendemain, tout le zinc est dissous. La solution a perdu toute odeur d'aldéhyde crotonique, la réduction est complètement ter-

⁽¹⁾ LIEBEN et ZEISEL, *Monatshefte*, t. I, p. 840.

⁽²⁾ GRINER, Thèse, p. 65; 1891.

minée. Il ne s'est séparé que des traces de matières résineuses.

On filtre à la trompe pour séparer du cuivre pulvérulent, et l'on épuise à l'éther la liqueur filtrée parfaitement claire et incolore. Le premier épuisement enlève plus de la moitié du produit mis en réaction. Je me suis assuré que quatre épuisements effectués avec une quantité d'éther égale au quart du volume de solution à épuiser et une bonne agitation mécanique suffisent pour séparer complètement les produits de la réaction. Le résidu aqueux ne renferme plus que de l'éther, de l'eau et de l'acétate de zinc.

L'éther est distillé de préférence dans un appareil surmonté d'un tube Le Bel à cinq boules. Si l'on distille sans cette précaution, un des produits de la réaction peut être entraîné presque entièrement par l'éther.

On a, d'ailleurs, plusieurs litres d'éther à distiller pour 120^{gr} de substance mise en réaction.

Le résidu de la distillation de l'éther est ensuite distillé dans le vide. On sépare tout ce qui passe avant 110°-120° sous 2^{cm} à 3^{cm} en recueillant dans un ballon réfrigérant bien refroidi. On a ainsi deux portions : une partie A, passant avant 110°-115° dans le vide, et une portion B à point d'ébullition supérieur. Comme la liqueur à épuiser renfermait de l'acide acétique en excès, une partie de cet acide est passée dans le produit de l'épuisement. Primitivement, je l'enlevais avant toute distillation en traitant ce produit par le carbonate de potasse sec ; je n'ai pas tardé à constater que, ainsi, on polymérisait inévitablement une partie du produit constituant la fraction B.

Lorsque l'on opère comme il est dit plus haut, B est à peine coloré en jaune et entièrement débarrassé d'acide acétique.

Si l'on distille cette portion dans le vide, on obtient

un liquide incolore passant à 121° - 122° sous 9^{mm} . Il reste dans le ballon un produit épais, visqueux, en quantité peu considérable. On obtient un rendement de 50 à 60 pour 100 en produit distillant dans le vide. C'est, comme nous le verrons plus loin, du dipropénylglycol. La quantité de résine, dans une opération bien conduite, atteint à peine 5 pour 100.

La partie A est débarrassée d'acide acétique et partiellement desséchée par le carbonate de potasse. On la distille ensuite dans un appareil muni d'un tube Le Bel à cinq boules. Il passe une petite quantité de liquide vers 75° , puis le point d'ébullition monte peu à peu jusqu'à 100° . A 100° il y a un nouveau point d'arrêt, et le thermomètre monte progressivement jusqu'à 125° . On sépare la partie passant vers 75° , on la sèche et l'on distille de nouveau.

On reconnaît alors qu'elle est exclusivement composée d'aldéhyde butylique normale. La quantité formée est très faible et représente 2 à 3 pour 100 du poids de l'aldéhyde crotonique mise en œuvre; aussi, si, dans la séparation de l'éther et du produit d'épuisement, on ne prend pas la précaution de distiller l'éther avec un tube à boules, l'aldéhyde butylique est entraînée et sa présence peut passer inaperçue.

La partie passant vers 100° et au-dessus est de nouveau traitée par le carbonate de potasse. Une série de traitements et de distillations donne un liquide passant de 110° à 120° que le carbonate de potasse ne dessèche pas complètement, quel que soit le temps de contact.

Le rendement est d'environ 25 pour 100 du poids de l'aldéhyde traitée.

On obtient un produit donnant de bons chiffres à l'analyse, en le distillant sur la chaux vive et sur la baryte, et enfin sur une trace de sodium. C'est toujours aux dépens d'une partie du corps qui se combine à l'alcali en donnant une masse poisseuse incristallisable.

L'analyse et les différentes réactions de ce composé permettent de reconnaître que c'est de l'alcool crotonylique.

Je ferai d'abord ressortir ce fait curieux que, dans la réduction de l'aldéhyde crotonique, la réaction, considérée comme secondaire et donnant une pinacone, devient la réaction principale avec 60 pour 100 de rendement. C'est de beaucoup le rendement le plus élevé obtenu dans une réaction de ce genre dans la série grasse. La formation de la pinacone ordinaire, en partant de l'acétone, donne 10 pour 100 de produit à peine dans les bonnes opérations. M. Griner, dans la réduction de l'acroléine, a obtenu un rendement de 20 pour 100 en glycol.

Il peut paraître extraordinaire que l'on constate la présence d'aldéhyde butylique normale, et non celle de l'alcool correspondant, dans les produits inférieurs de l'hydrogénation. Ceci s'explique facilement. Le couple zinc-cuivre, qui réduit les aldéhydes non saturées, est absolument sans action sur les composés saturés correspondants.

J'ai constaté ce fait en essayant, sans succès, d'hydrogéner par ce moyen l'aldéhyde ordinaire, l'aldéhyde isobutylique et l'acétone.

D'autre part, le couple est aussi sans action sur l'alcool crotonylique. On sait d'ailleurs que seuls les hydrogénants puissants : sodium et alcool, amalgame de sodium ou zinc et acides minéraux, permettent de saturer les doubles liaisons dans les composés de ce genre. Une double liaison voisine d'une fonction aldéhydique est, au contraire, bien plus facilement saturée : c'est un fait déjà souvent constaté. On sait que la fixation des hydracides, du chlore, du brome a lieu dans ce cas à basse température avec un dégagement de chaleur beaucoup plus considérable que si l'on opère avec les composés acides ou alcooliques correspondants.

On voit maintenant comment s'expliquent les faits; il se produit un peu d'aldéhyde butylique, la double liaison voisine d'une fonction aldéhydique étant facilement saturable, mais la réaction s'arrête là.

Une quantité plus considérable (25 pour 100 environ du produit traité) est transformée en alcool non saturé correspondant, la double liaison persiste dans les conditions de l'expérience.

Enfin ces dernières conditions sont surtout favorables à la formation de pinacone.

J'ai constaté expérimentalement l'absence de l'alcool butylique.

Dans ce but l'alcool crotonylique brut est saturé de brome et le produit distillé dans le vide. On recueille à part, en refroidissant le ballon-récipient, tout ce qui passe avant 115°-120°, point d'ébullition, dans les conditions de l'expérience, de l'alcool butylique normal bibromé



S'il s'était produit de l'alcool butylique, on devrait constater sa présence dans le produit distillé. Or, celui-ci n'en renferme pas.

Dans cette réduction de l'aldéhyde crotonique on a fait varier les conditions de température et de dilution.

Pour la température on a opéré depuis 0° jusqu'à 50° environ. Au-dessus de cette température, l'hydrogène entraîne de l'aldéhyde et il faut opérer sous une hotte avec un bon tirage.

La formation du glycol paraît surtout favorisée par le refroidissement, quoiqu'elle varie peu dans les limites de température données plus haut.

Pour la dilution, on est limité d'une part par la solubilité de l'aldéhyde et d'autre part, si l'on étend trop les solutions, par les difficultés des épuisements qui deviennent très longs.

RÉDUCTION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE
PAR LE COUPLE ZINC-PLATINE.

J'ai également essayé l'hydrogénation de l'aldéhyde crotonique par le couple zinc-platine, espérant obtenir un rendement plus élevé en alcool crotonique.

On prépare très facilement ce couple en immergeant des feuilles de zinc minces très bien décapées dans une solution de chlorure de platine très étendue. 1^{er} à 2^{er} de chlorure sont suffisants pour 120^{gr} de zinc et 1^{lit},5 d'eau.

Si l'on opère en solution trop concentrée une partie du platine réduit n'adhère pas à la plaque de zinc, mais nage au milieu du liquide en poudre impalpable.

L'opération est ensuite conduite comme dans le cas étudié plus haut.

La réduction marche plus rapidement, le contenu du ballon s'échauffe, la température peut atteindre et même dépasser 60°. On opère la séparation des différents produits formés, par la méthode employée dans le cas du couple zinc-cuivre.

Les résultats sont identiques; quant aux produits formés les rendements seuls sont changés, probablement en raison de l'élévation de la température.

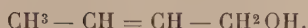
La quantité d'aldéhyde butylique est probablement augmentée. J'ai obtenu dans une opération 15 pour 100 du produit mis en œuvre.

Le rendement en alcool crotonique est un peu plus faible, il n'y a pas formation d'alcool butylique.

On obtient au plus 40 pour 100 de dipropénylglycol.

QUATRIÈME PARTIE.

Alcool crotonique

(Butène-2-ol-1)

L'alcool crotonique est un liquide incolore, légèrement huileux comme l'alcool amylique, d'une odeur piquante rappelant celle de l'alcool allylique, mais moins prononcée, d'une saveur brûlante.

Il bout à 117°-118° sous la pression atmosphérique et a une densité de 0,8726 à 0°. L'eau en dissout environ le sixième de son volume. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène.

Il ne se solidifie pas à -30°. Les métaux alcalins s'y dissolvent avec dégagement d'hydrogène; cet alcool fixe à froid les halogènes en donnant les composés saturés correspondants, comme nous le verrons plus loin.

Comme tous les alcools de la série grasse ce corps est difficile à dessécher.

Lorsque le carbonate de potasse n'agit plus sur le liquide, on le distille sur la baryte anhydre pulvérisée.

Dans une première opération j'ai obtenu une portion bouillant vers 115°-116°, qui m'a donné à l'analyse :

I. Matière employée.....	0,2799
Acide carbonique.....	0,6605
Eau.....	0,2863
II. Matière employée.....	0,1973
Acide carbonique.....	0,466
Eau.....	0,2009

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Théorie pour C^4H^8O .
	I.	II.	
C.....	64,35	64,40	66,66
H.....	11,36	11,31	11,11

Ces deux analyses concordent et correspondent à un produit encore aqueux.

J'ai distillé de nouveau sur la baryte et redistillé une dernière fois.

J'ai alors obtenu un produit bouillant à 117° - 118° , qui m'a donné à l'analyse :

Matière employée.....	0,1801
Acide carbonique.....	0,4361
Eau.....	0,181

soit, en centièmes :

		Théorie pour C^4H^8O .
C.....	66,03	66,66
H.....	11,16	11,11

Lorsqu'on sèche cet alcool sur la baryte, on perd une partie du corps qui reste combiné à la base sous forme d'une substance brune poisseuse qu'une température élevée décompose en donnant un produit d'odeur empyreumatique.

La densité de vapeur a été déterminée par la méthode de V. Meyer dans la vapeur d'aniline. Voici les résultats obtenus :

Densité de vapeurs.

Poids de la matière.....	0,1061
Volume d'air déplacé.....	34 ^{cc} ,3
Hauteur barométrique corrigée.....	735 ^{mm} ,5
Température à laquelle la lecture a été faite...	18 ^o

ce qui donne :

		Théorie pour C ⁴ H ⁶ O.
D.....	2,63	2,50

La formule de l'acide crotonique et de l'aldéhyde étant connue, l'alcool doit être représenté par la formule



qui en fait l'homologue supérieur de l'alcool allylique. Remarquons cependant que ce corps représente un terme propénylique et non pas vinylique.

L'alcool crotonylique brut renferme une quantité notable de paraldehyde. On s'explique facilement la présence de ce corps. Elle provient de l'aldéhyde soumise à l'hydrogénation. Une certaine quantité accompagne, en effet, l'aldéhyde crotonique lors de sa préparation. Elle se retrouve dans les produits d'épuisement et accompagne l'alcool dans les rectifications.

Pour éviter cette impureté, il ne faut pas soumettre à la réduction les portions supérieures de l'aldéhyde. On peut s'en débarrasser en traitant l'alcool au bain-marie par l'acide sulfurique étendu (2 à 3 pour 100). Dans ces conditions, la paraldehyde se transforme en aldéhyde ordinaire qui se dégage. L'alcool est ensuite neutralisé, séché et redistillé.

L'alcool crotonique entraîne également toujours, dans sa rectification, des traces d'aldéhyde butylique, qui suffisent pour donner la réaction colorée avec le réactif de Schiff. On peut obtenir un produit n'agissant plus sur ce réactif, en distillant l'alcool sur une petite quantité d'acétate de phénylhydrazine.

J'ai, dans la plupart des cas et pour l'étude des dérivés, opéré avec un produit encore aqueux.

Alcool butylique bibromé ⁽¹⁾

(Bibromo-2,3-butanol-1)



L'action du brome sur l'alcool crotonique est très violente, la masse noircit et il se dégage de l'acide bromhydrique. Pour modérer la réaction et obtenir un produit défini, on opère en solution chloroformique.

L'alcool est dissous dans trois fois son volume de chloroforme, le brome est également étendu de son volume de chloroforme; on le laisse tomber goutte à goutte dans la solution de l'alcool maintenue dans un mélange de glace et de sel. On conduit la réaction assez lentement pour que la température ne s'élève pas. Au début, la fixation du brome est instantanée, il se produit même un sifflement; les dernières portions se fixent lentement.

On chasse le chloroforme, soit par un courant d'air, soit en distillant sous pression réduite.

Il reste un liquide épais, rougeâtre, passant en partie à 115°-130° sous 2^{cm}. Cette opération amène toujours la décomposition d'une partie du produit qui se détruit en laissant un résidu charbonneux.

L'étude des premiers produits passant dans le vide permet de constater que l'alcool crotonique ne renferme pas d'alcool butylique, ainsi que nous l'avons dit plus haut. Cet alcool passerait à la distillation aussitôt après le chloroforme.

La portion ayant passé à 115°-130°, soumise à l'action du chlorure de méthyle traversé par un courant d'air, ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline encore rougeâtre. Cette masse se dissout à la température ordinaire,

(¹) Ce corps a déjà été signalé par MM. Lieben et Zeisel, sous forme d'une huile épaisse (*Monatshefte*, vol. I, p. 828).

dans l'éther de pétrole, et il suffit ensuite de refroidir énergiquement celui-ci et d'amorcer la cristallisation avec un germe, pour obtenir, par deux ou trois cristallisations successives, un produit incolore. En se basant sur cette propriété, on modifie la préparation de ce corps de la manière suivante : le produit brut de la fixation du brome est traité par l'éther de pétrole, qui le dissout en grande partie. Il reste non dissoute une matière poisseuse, très colorée, qui souillait le produit et empêchait sa cristallisation.

Deux ou trois cristallisations successives, effectuées en utilisant l'éther de pétrole et la facile cristallisation du corps à basse température, donnent un produit absolument incolore.

Soumis à l'analyse, ce corps a donné :

Matière employée	0,3017
Acide carbonique.....	0,2280
Eau.....	0,0922

Dosage du brome.

Poids de la matière	0,2235
Bromure d'argent.....	0,3594

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^4H^8Br^2O$.
C.....	20,60	20,69
H.....	3,39	3,44
Br.....	68,41	68,96

Ce corps se présente sous la forme de petits prismes incolores fondant à 32° et restant facilement en surfusion. Il est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il est également très soluble dans l'éther de pétrole à la température ordinaire, mais il se précipite en grande partie par un refroidissement énergique. Ce

composé doit être la dibromhydrine d'une glycérine en C¹; il doit répondre à la formule



Pour bien fixer cette formule, j'ai déterminé le poids moléculaire de ce corps par la méthode cryoscopique :

Matière employée	1,0331
Acide acétique.....	45,71
Point de congélation de l'acide avant l'addition du composé.....	15°, 27
Point de congélation de l'acide après l'addition du composé	14°, 87
Abaissement du point de congélation.	0°, 40

$$\text{PM} = \frac{39 \times 100 \times 1,0331}{0,4 \times 45,71};$$

ce qui donne :

	Calculé
	pour
	C ⁴ H ⁸ Br ² O.
PM	220 232

Comme c'est un composé saturé, j'ai momentanément laissé de côté son étude, mais je me propose d'y revenir.

Chlorure de crotonyle

(*Chloro-1-butène-2*)



On peut obtenir ce composé en traitant l'alcool correspondant par le trichlorure de phosphore; mais on l'obtient beaucoup plus facilement et avec un rendement très élevé par éthérisation directe.

L'alcool est traité à froid par cinq à six fois son volume d'acide chlorhydrique ordinaire, tel qu'on le trouve dans les laboratoires.

Une première agitation du mélange alcool et acide donne une solution claire qui ne tarde pas à se troubler; peu à peu le chlorure formé se rassemble à la surface; en deux ou trois heures la réaction est complètement terminée. L'échauffement est faible.

C'est une expérience très nette permettant de faire voir, dans un cours, le phénomène de l'éthérification directe, sans effectuer de dosage ni étendre les liquides en réaction. Comme nous le verrons plus loin, l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique réagissent de même.

La même réaction peut s'appliquer à l'alcool allylique, mais elle est beaucoup moins nette. J'ai cependant, à l'aide d'acide bromhydrique saturé à 0°, préparé le bromure d'allyle avec de très bons rendements.

L'éthérification à chaud, à l'aide d'acide concentré ou étendu, donne des rendements beaucoup moins élevés; des réactions secondaires interviennent et une partie des produits formés est complètement détruite.

J'opérais, en général, avec 10^{gr} d'alcool crotonique.

On sépare la partie surnageante, on la lave à l'eau alcaline, puis à l'eau ordinaire, on la sèche sur le chlorure de calcium et on la distille.

Il se forme, en même temps que le chlorure, des traces d'un produit présentant les caractères et ayant l'odeur de l'oxyde de crotonyle.

Le rendement atteint 80 pour 100 du rendement théorique. On peut obtenir ce corps très pur par distillation fractionnée.

Je signalerai encore la formation du chlorure de crotonyle dans l'action des chlorures d'acide sur l'alcool. Dans ces conditions, l'acide chlorhydrique naissant donne du chlorure, dont une petite quantité est entraînée par le courant d'acide gazeux. Il suffit de dissoudre celui-ci dans l'eau pour voir se séparer des gouttelettes de chlorure.

Ce composé est un liquide très mobile, incolore, d'odeur

piquante rappelant celle du chlorure d'allyle; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène. Il a une densité de 0,9491 à 0° et bout à 77°, sous la pression atmosphérique.

Analyse.

Matière employée	0,3164
Acide carbonique	0,6139
Eau	0,2261

Dosage du chlore.

Matière employée	0,1408
Chlorure d'argent	0,2226

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁴ H ⁷ Cl.
C	52,87	53,04
H	7,94	7,73
Cl	39,11	39,23

J'ai constaté que ce chlorure donnait bien les différentes réactions des chlorures de même nature; mais, comme ces réactions marchent généralement beaucoup mieux avec le bromure, on les étudiera avec ce corps.

Trichlorobutane

(*Trichloro-1.2.3-butane.*)



Pour préparer ce composé, le chlorure de crotonyle est dissous dans quatre à cinq fois son volume de chloroforme et traité par un courant de chlore sec.

On refroidit soigneusement le ballon dans la glace et le sel, pour éviter toute réaction de substitution. Lorsque le chlore ne se fixe plus (on peut constater d'ailleurs la fin

de la réaction par pesée), on chasse l'excès de chlore par un courant d'air et l'on distille.

On obtient ainsi un liquide incolore, huileux, d'une odeur éthérée agréable, de densité $= 1,3241$ à 0° , insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il bout à 79° - 80° , sous 32^{mm} . Refroidi à -20° , il ne s'est pas solidifié; soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

Dosage du chlore.

Matière employée.....	0,1796
Chlorure d'argent.....	0,4751

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $\text{C}^4\text{H}^1\text{Cl}$.
Cl.....	65,44	65,94

Ce composé représente la trichlorhydrine de la méthylglycérine décrite par MM. Lieben et Zeisel.

Chlorodibromobutane

(*Chloro-1-bibromo-2.3-butane*)



Le chlorure de crotonyle, dissous dans quatre ou cinq fois son volume de chloroforme, fixe également la quantité théorique de brome. Pour préparer le composé précédent, on doit prendre les mêmes précautions que dans la préparation de l'alcool butylique bibromé.

Lorsque le brome ne se fixe plus, la réaction est d'ailleurs théorique, on chasse le chloroforme, puis on distille le résidu de préférence sous pression réduite. On obtient ainsi un liquide incolore, huileux, d'odeur camphrée agréable, devenant piquante à chaud, de densité $1,9478$

à 0°, insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques.

Ce composé bout à 93°-94°, sous 15^{mm}. Il représente une dibromochlorhydrine; soumis à l'analyse, il a donné :

Dosage du chlore et du brome.

Matière employée.....	0,2641
Poids total du chlorure et du bromure d'argent.....	0,5430
Poids du chlorure d'argent après transformation totale.....	0,4472

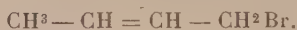
soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁴ H ⁷ ClBr ² .
Cl.....	13,96	14,17
Br.....	63,46	63,87

Comme on le voit, le dosage a été fait en transformant les sels d'argent, après pesée, en chlorure et en déduisant de la différence de poids le poids du bromure transformé.

Bromure de crotonyle

(*Bromo-1-butène-2*)



Comme pour le chlorure, on peut préparer ce dérivé de l'alcool crotonique à l'aide du tribromure de phosphore. On l'obtient également avec un rendement presque théorique par éthérification directe à froid.

Dans ce but, on traite l'alcool par cinq ou six fois son volume d'acide bromhydrique saturé à 0°. On obtient tout d'abord une solution rougeâtre sur laquelle vient rapidement surnager un liquide jaune rouge très mobile. L'échauffement est faible, quoique la réaction soit très rapide. En quelques minutes, la presque totalité du produit sur lequel on opère est transformée.

On sépare la couche surnageante, on la lave à l'eau alcaline, puis à l'eau ordinaire; on la sèche sur le chlorure de calcium et on la distille.

Le bromure de crotonyle est accompagné d'une petite quantité d'oxyde. On peut obtenir ce corps très pur par distillation fractionnée; soumis à l'analyse, ce corps a donné :

Matière employée.....	0,1626
Acide carbonique.....	0,2113
Eau.....	0,0792

Dosage du brome.

Poids de la matière.....	0,2732
Bromure d'argent.....	0,3776

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C^4H^1Br .
Br.....	58,81	59,26
C.....	35,43	35,55
H.....	5,41	5,19

Ce composé est un liquide très mobile, incolore, d'odeur piquante rappelant celle du bromure d'allyle; insoluble dans l'eau, il se dissout dans les dissolvants organiques. Il a une densité de 1,3119 à 0° et bout à 102°-103°, sous la pression atmosphérique.

Il fait très facilement la double décomposition avec les alcoolates, comme nous le verrons plus loin, en donnant les éthers correspondants.

La substitution d'un groupe organique quelconque au brome est spécialement facile.

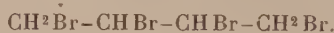
ACTION DU FORMIATE DE POTASSE SEC SUR LE BROMURE
DE CROTONYLE.

Formation de divinyle (butadiène-1.3).

PASSAGE DU MÉTHYLALLÈNE AU DIVINYLE.

Pour préparer le formiate de crotonyle, on a essayé l'action du formiate de potasse sec sur le bromure étendu d'éther, chauffé en tube scellé à 160°-180°.

En ouvrant le tube on constate qu'il y existe une pression. Si l'on fait dégager le gaz formé dans une solution chloroformique de brome, le liquide se décolore et l'on obtient un dérivé cristallisé identique au tétrabromure de divinyle de M. Caventou. Ce composé a pour formule



On doit donc admettre que le bromure de crotonyle, en perdant de l'acide bromhydrique, a donné le carbure



L'identification du bromure obtenu et du composé de M. Caventou a été faite par le point de fusion, la forme cristalline.

Le dosage du brome a donné les résultats suivants :

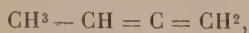
Matière employée	0 ^{gr} , 3561
Bromure d'argent	0 ^{gr} , 7130

soit, en centièmes :

Trouvé.	Théorie pour C ⁴ H ⁶ Br ⁴ .
85,20	85,56

On peut expliquer cette réaction de la manière suivante : Le bromure de crotonyle perd de l'acide bromhydrique, le formiate agissant comme un alcali, il y a forma-

tion de méthylallène



et ce dernier s'isomérisé en donnant le carbure



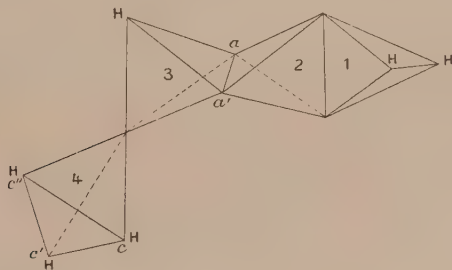
On voit que la forme stable de ces composés en C^4 est la forme symétrique.

Si l'on distille l'éther après en avoir chassé le carbure, on constate, dans les portions supérieures, l'existence d'une petite quantité de formiate de crotonyle.

On peut aussi conduire cette réaction en l'absence d'éther; dans ce cas, après le départ du carbure, l'odeur du formiate est manifeste. On en obtient environ 10 pour 100 du rendement théorique.

La transformation du méthylallène en divinyle, qui paraît difficile à expliquer avec les schémas plans, s'explique

Fig. 1.



très bien avec les formules stéréochimiques. Si, en effet, on représente les quatre atomes de carbone du méthylallène par quatre tétraèdres dont les sommets correspondront aux valences, autrement dit aux quatre pôles d'attraction par lesquels s'opère les liaisons soit avec le carbone, soit avec l'hydrogène, on aura le schéma suivant :

A haute température ou dans la réaction, la formule

tendant à devenir symétrique, on peut admettre que l'un des sommets rattachés à l'hydrogène du carbone 4 se rapproche d'un des sommets a et a' du carbone 3. Autrement dit, à un moment donné, l'état d'équilibre du méthylallène se transforme en un état plus stable. Une attraction s'exerce entre c , c' , ou c'' et a ou a' . Il y a formation d'une double liaison entre les carbones 3 et 4 et disparition, au contraire, de la double liaison entre les carbones 2 et 3. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que, dans cette transformation, un atome d'hydrogène, lié au carbone 4, est fatalement amené dans la zone d'attraction d'un sommet du carbone 2. Par sa fixation sur ce carbone, le phénomène d'isomérisation est accompli.

Cette explication n'a d'ailleurs qu'une valeur très relative. On voit cependant que les formules stéréochimiques permettent, beaucoup plus facilement que les formules planes, de se rendre compte de ces transformations.

Pendant que l'allène se transforme en allylène, le méthylallène se transforme en divinyle. Ce fait remarquable exige le passage d'une fonction propénylique à une fonction vinylique, transformation fort rare dans la série grasse pendant que l'ordre inverse de réaction est très facilement réalisé.

ACTION DU ZINC EN POUDRE SUR LE BROMURE DE CROTONYLE.

L'expérience a été conduite de la façon suivante : dans un ballon, on laisse tomber goutte à goutte le bromure de crotonyle sur de la poudre de zinc délayée dans de l'alcool étendu d'eau. Ce ballon est chauffé au bain-marie. Le gaz qui se dégage traverse d'abord un barboteur Péligré renfermant de l'eau, puis il passe dans deux barboteurs Cloëz renfermant une solution chloroformique de brome.

Lorsque l'opération est mise en marche, on voit bientôt le liquide du barboteur Péligré se remplir de gouttelettes

plus légères que l'eau et qui viennent surnager à sa surface. La quantité en est très notable. Ce composé est, comme on le verra plus loin, le carbure en C^8 de formule

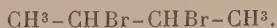


On voit tout de suite, dans l'expérience, que ce n'est pas du bromure de crotonyle non transformé; car ce dernier, en raison de sa densité, tomberait au fond de l'eau du barboteur.

D'autre part, le butylène symétrique qui doit se former dans la réaction est gazeux à la température ordinaire.

Peu à peu la solution chloroformique des barboteurs Cloëz se décolore. En même temps, les parois de ceux-ci se tapissent de cristaux qui ne peuvent être que des cristaux de bromure du carbure en C^8 , le bibromure de butylène étant liquide.

L'opération terminée, on absorbe, par aspiration d'air dans l'appareil, les dernières traces de gaz non saturé. On sépare alors, par distillation avec un tube Le Bel-Henninger à cinq boules, le bibromure de butylène du chloroforme et des traces de tétrabromure de dicrotonyle qu'il renferme. On en obtient environ la moitié du rendement théorique. Son point d'ébullition, 158° sous 762^{mm} , permet de l'identifier avec le composé symétrique de formule



Comme une très petite quantité seulement a pu échapper à la fixation par le brome, on peut admettre qu'environ la moitié du bromure de crotonyle a donné du carbure diéthylénique en C^8 . C'est à peu près la quantité que l'on recueille en carbure liquide brut. Le rendement est bien supérieur à celui que l'on observe avec les dérivés allyliques. Nous donnerons plus loin l'étude de ce nouveau carbure.

ACTION DU COUPLE ZINC-CUIVRE SUR LE BROMURE DE CROTONYLE.

Si on laisse tomber goutte à goutte du bromure de crotonyle en solution acétique sur du couple zinc-cuivre fraîchement préparé et immergé dans l'alcool étendu, un courant de gaz ne tarde pas à s'établir.

En opérant avec un appareil disposé comme le précédent, on peut absorber ce gaz par le brome au fur et à mesure de sa production et le caractériser à l'état de bromure de butylène comme plus haut.

Si l'on chauffe au bain-marie, le barboteur Peligot ne tarde pas à se remplir de gouttelettes qui viennent surnager à la surface de l'eau. Ces gouttelettes sont constituées par du carbure en C^8 souillé d'une petite quantité de butylène et d'un peu de bromure de crotonyle non décomposé si l'on a mené rapidement l'opération.

On voit que la réaction est identique à celle que l'on obtient par la poudre de zinc et l'alcool. Les rendements en butylène et dicrotonyle sont approximativement les mêmes que plus haut.

Dichloromonobromobutane

(*Bromo-1-dichloro-2.3-butane*)



Le bromure de crotonyle, étendu de quatre à cinq fois son volume de chloroforme, fixe le chlore à froid. Il faut refroidir soigneusement le ballon où s'opère la réaction. On arrête le passage du chlore lorsqu'une pesée indique que la quantité théorique s'est fixée.

On chasse le chloroforme et l'on distille le résidu de préférence sous pression réduite.

On obtient ainsi un liquide incolore, d'odeur éthérée agréable, de densité $= 1,6302$ à 0° , distillant à $87^\circ-88^\circ$

sous 21^{mm}, insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques.

Dosage du chlore et du brome.

Ce dosage a été effectué comme il a été dit à propos du dibromochlorobutane :

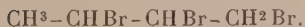
Matière employée.....	0,4123
Poids total de sel d'argent.....	0,9436
Poids de chlorure d'argent après transformation totale.....	0,8552

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁴ H ⁷ Cl ² Br.
Cl.....	34,19	34,46
Br.....	38,54	38,83

Tribromobutane

(*Tribromo-1.2.3-butane*)



Le bromure de crotonyle fixe également la quantité théorique de brome. Il faut comme précédemment opérer en liqueur étendue avec le chloroforme et refroidir pour éviter toute réaction de substitution. En distillant sous pression réduite, on obtient un liquide incolore, huileux, rougissant légèrement à l'air avec le temps, d'une odeur éthérée camphrée agréable, de densité 2,2195 à 0°, insoluble dans l'eau; soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

Ce composé bout à 113°-114° sous 21^{mm}.

Soumis à l'analyse il a donné les résultats suivants :

Dosage du brome.

Matière employée.....	0,2762
Bromure d'argent.....	0,5226

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^4H^1Br^3$.
Br.....	80,52	81,35

Iodure de crotonyle

(Iodo-1-butène-2)



On prépare ce composé par le même procédé que le chlorure et le bromure correspondants.

L'alcool crotonique est traité à froid par quatre à cinq fois son volume d'acide iodhydrique fumant. Il se sépare, rapidement, un liquide plus lourd que la solution acide qui le surnage. On décolore le tout à l'aide de bisulfite de soude ajouté peu à peu avec agitation.

On sépare l'iodure de crotonyle formé à l'aide d'un entonnoir à robinet, on le lave à plusieurs reprises à l'eau légèrement alcaline puis à l'eau ordinaire, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le distille dans le vide.

On peut également obtenir ce composé en traitant l'alcool crotonique par l'iode et le phosphore, mais les rendements sont très mauvais.

MM. Lieben et Zeisel (¹), qui ont signalé les premiers sa formation, l'obtinrent en très faible quantité, en traitant la glycérine en C^4 qu'ils avaient préparée par le même mélange iode-phosphore.

Analyse.

Matière employée.....	0,3238
Acide carbonique.....	0,3121
Eau.....	0,1204

(¹) LIEBEN et ZEISEL, *Monatshefte*, vol. I; p. 836.

Dosage de l'iode.

Matière employée.....	0,2747
Iodure d'argent.....	0,3530

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁴ H ⁷ I.
C.....	26,28	26,37
H.....	4,13	3,85
I.....	69,44	69,78

C'est un liquide incolore lorsqu'il vient d'être fraîchement préparé, mais ne tardant pas, à la lumière, à prendre une teinte rouge foncé de plus en plus intense.

Un échantillon, abandonné à lui-même à la lumière pendant plusieurs mois, s'est entièrement décomposé en formant des matières noirâtres résineuses dans lesquelles se trouvaient empâtées de fines aiguilles que j'ai isolées et analysées. J'ai pu les reproduire synthétiquement comme on le verra plus loin.

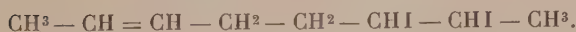
L'odeur de l'iodure de crotonyle rappelle absolument celle de l'iodure d'allyle; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants organiques. Il a une densité de 1,6823 à 0° et bout à 61°-62° sous 5^{cm} et à 132°-133° en s'altérant partiellement sous la pression atmosphérique.

Il est nécessaire, si l'on veut l'obtenir incolore et pur, de le distiller dans le vide.

Comme l'iodure d'allyle il donne un dérivé avec le mercure; ce dérivé s'altère rapidement à la lumière.

Diiodure de dicrotonyle

(*Diiodo-6.7-octène-2*)



L'iodure de crotonyle abandonné à lui-même se détruit beaucoup plus rapidement que l'iodure d'allyle. Dans un

flacon en verre blanc et à la lumière il est transformé complètement, en quelques mois, en un liquide très épais, résineux, dans lequel se trouvent empâtées en abondance de fines aiguilles cristallines.

La masse traitée par le benzène cède à ce dissolvant le produit cristallisé, mais toujours coloré et souillé de matières résineuses.

On arrive à l'obtenir presque incolore par cristallisation dans l'éther de pétrole, dans lequel il est peu soluble à froid, ce qui permet de le débarrasser d'une matière verdâtre qui l'impregne.

On obtient, par sublimation entre deux verres de montre, un produit parfaitement incolore en longues aiguilles soyeuses. Cette dernière méthode est préférable à la purification par cristallisations successives dans l'éther de pétrole qui donne toujours un produit légèrement coloré.

Si l'on opère avec une substance bien sèche, on obtient en produit pur à peu près tout ce qui existe dans la masse chauffée.

Ces cristaux, soumis à l'analyse, ont donné les résultats suivants :

Dosage de l'iode.

Poids de la matière employée....	0,1079
Iodure d'argent.....	0,1395

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁴ H ⁷ I.
1.....	69,86	69,78

Ce composé, comme on le voit, est un isomère de l'iodure de crotonyle. On pourrait supposer tout d'abord que l'on se trouve en présence de l'isomère stéréochimique possible de ce corps. Il n'en est rien cependant.

Tout d'abord, quelque réaction que l'on fasse subir à l'iodure de crotonyle pur, on n'obtient pas directement une

transformation rapide du liquide en produit cristallisé. Cette modification de l'état physique se réalise, au contraire, spontanément avec le temps.

La chauffe accélère la transformation. Si, en effet, on distille quelques grammes d'iodure de crotonyle à la température ordinaire, même en partant d'un liquide incolore et pur, le composé qui passe à la distillation est toujours légèrement rosé. De plus, si l'on chauffe finalement un peu plus fortement la petite quantité de produit résinifié qui reste toujours comme résidu dans le ballon à distiller, on obtient dans le col du ballon un sublimé de fines aiguilles soyeuses blanches que l'on peut facilement identifier avec le produit décrit plus haut.

La détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique m'a conduit au résultat suivant :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 325
Bromure d'éthylène.....	31 ^{gr} , 20
Point de congélation du bromure avant l'addition du composé...	10°, 16 (1)
Point de congélation après cette addition.....	9°, 81
Abaissement du point de congé- lation.....	0°, 35

$$PM = \frac{119 \times 100 \times 0,325}{0,35 \times 31,2} = 354,$$

ce qui donne :

Trouvé.	Calculé pour	
	C ⁸ H ¹⁴ I ² .	C ⁸ H ¹⁴ I ⁴ .
PM..... 354	364	618

Ce corps est donc un polymère de l'iodure de crotonyle répondant à la formule (C⁴H⁷I)².

(1) Le point de fusion donné dans Beilstein et dans les Tables de Landolt est trop faible d'environ 1°; le produit ci-dessus avait été cristallisé un grand nombre de fois en séparant toujours la dernière portion liquide.

On peut d'ailleurs le reproduire synthétiquement avec la plus grande facilité, non en partant de l'iodure, comme je l'ai tout d'abord essayé vainement, mais par fixation d'iode sur le carbure double :



Ce dernier s'obtient comme nous l'avons vu par l'action de la poudre de zinc ou du couple zinc-cuivre sur les dérivés halogénés de l'alcool crotonique en solution hydroalcoolique. Traité par la quantité théorique d'iode, il se prend en masse avec un fort échauffement.

Le produit solide gris rougeâtre ainsi obtenu donne, par sublimation, des aiguilles incolores identiques au composé étudié plus haut. On peut également purifier ce corps par des cristallisations répétées. On commence par dissoudre le produit brut dans le benzène et l'on y ajoute du noir animal lavé. Ce dernier absorbe l'excès d'iode et une partie des matières résineuses formées. On fait recristalliser le produit de l'évaporation du benzène à l'aide d'éther de pétrole, comme plus haut.

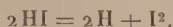
Le diiodooctène, quelle que soit sa provenance, est en fines aiguilles soyeuses, très longues, à formes courbes, fort curieuses.

Ces aiguilles commencent à se sublimer au-dessous de 100° , et cette sublimation est de plus en plus rapide jusqu'à 155° . Porté subitement à cette température, ce corps fond en un liquide incolore qui distille rapidement; jusqu'à 180° on ne constate pas de décomposition : ce n'est qu'au-dessus de cette température que la destruction du composé commence.

On se trouve ici en présence d'une transformation spontanée d'un corps en un polymère avec modification complète de la constitution. On ne peut plus revenir du polymère au générateur.

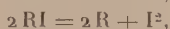
Cette curieuse transformation isomérique peut, d'ail-

leurs, s'expliquer assez facilement. On sait depuis longtemps, et ceci a été mis surtout en lumière par M. G. Lemoine ⁽¹⁾, que l'acide iodhydrique se décompose rapidement sous l'influence de la lumière d'après l'équation



Il y a limitation de la réaction lorsque les produits formés restent en présence de l'hydracide. La décomposition peut, au contraire, être totale si l'on élimine les produits formés au fur et à mesure de leur formation. C'est cette seconde forme de réaction qui est réalisée dans notre cas.

De même que



R représentant la partie hydrocarbonée d'un iodure d'alcool. L'assimilation est très rationnelle : les iodures alcooliques représentent de l'acide iodhydrique dont l'hydrogène est remplacé par un radical de carbure ; on sait aussi qu'ils se colorent très rapidement à la lumière, comme l'acide iodhydrique lui-même.

Dans le cas de l'hydracide, les deux H mis en liberté donnent une molécule H_2 ; dans notre cas, les deux radicaux hydrocarbonés monovalents $(\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2)^{\cdot}$ se combinent en donnant une molécule du carbure diéthylnique



Nous sommes, d'ailleurs, dans une série où ce passage du composé en C^4 au composé en C^8 paraît spécialement facile à réaliser. Rappelons, en effet, les 60 pour 100 de rendement obtenus dans la formation du dipropénylglycol, la formation du même carbure cité plus haut avec 30 pour

(1) G. LEMOINE, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 792.

100 de rendement dans l'action de la poudre de zinc ou du couple zinc-cuivre sur le bromure de crotonyle en liqueur alcoolique.

L'iode, mis également en liberté, se combine alors au fur et à mesure au carbure avec formation du dérivé diiodé solide. Il ne se forme pas de dérivé tétraiodé, soit parce que, ainsi qu'on le sait, la fixation de l'iode est toujours plus difficile à réaliser que celle du brome ou du chlore; soit, plus simplement, parce que la formation du dérivé diiodé cristallisé et peu soluble l'isole de la masse résineuse pouvant renfermer de l'iode en solution.

Le composé obtenu renferme cependant encore une double liaison, car il décolore une solution chloroformique de brome.

Cette réaction est, ainsi que je l'ai observé, beaucoup plus lente avec l'iodure d'allyle; elle est également fort lente avec les iodures saturés.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ALCOOL CROTONYLIQUE.

Formation d'acide sulfocrotonylique et d'oxyde de crotonyle.

L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool crotonique est violente; même en refroidissant dans la glace, on résinifie la plus grande partie du produit. Si l'on étend l'acide de son volume d'eau et si l'on verse l'alcool dans un excès de cet acide, à une température ne dépassant pas 10°, la solution, d'abord limpide, ne tarde pas à se troubler, une couche de liquide d'odeur éthérée se forme assez rapidement et vient surnager. La réaction est comparable à celle que l'on observe dans la préparation des composés halogénés; la proportion de liquide éthéré par rapport à celle d'alcool employé est cependant bien inférieure. Le liquide prend en même temps une teinte jaune rouge. On sépare les deux couches à l'aide d'un entonnoir à robinet.

La couche éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau distillée et le liquide acide de lavage est ajouté à la couche aqueuse. On obtient ainsi une huile insoluble dans l'eau, que l'on neutralise complètement en la traitant par un alcali étendu que l'on sèche sur le chlorure de calcium et que l'on distille. C'est un liquide incolore bouillant à 143°-145° sous la pression ordinaire. Ce composé est identique à l'oxyde de crotonyle préparé comme nous le verrons plus loin. Il faut remarquer que cette formation d'oxyde a lieu, dans ce cas, à une température bien inférieure à celle à laquelle prend naissance l'oxyde d'éthyle.

Le liquide aqueux acide, étendu de plusieurs volumes d'eau, est additionné de carbonate de baryte. L'acide sulfurique en grand excès est ainsi transformé en sulfate de baryte insoluble pendant que l'on fait passer l'acide sulfocrotonylique en solution à l'état de sel de baryum soluble. On filtre et l'on évapore la solution dans le vide sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi le crotonylsulfate de baryum en lamelles cristallines rappelant l'amylsulfate. Ce composé est souillé d'une petite quantité d'un produit gommeux incristallisable dont il est très difficile de le séparer. Si l'on concentre la solution de crotonylsulfate de baryum à chaud, même au bain-marie, on transforme une partie du composé en cette même matière gommeuse, quoiqu'on ait pris la précaution de toujours laisser la solution légèrement alcaline. En liqueur acide, la destruction du composé est encore plus rapide. L'action de la chaleur doit être soigneusement évitée si l'on veut obtenir une belle cristallisation.

J'ai également préparé le crotonylsulfate de potassium en neutralisant la liqueur acide par le carbonate de potasse. La faible solubilité du sulfate de potassium dans l'eau permet d'arriver à une séparation presque complète des deux sels formés dans la cristallisation.

L'étude de ces deux sels n'a pas été poussée plus loin ;

ils sont beaucoup moins stables que les dérivés saturés correspondants et se transforment en matière gommeuse dès qu'on les chauffe.

Formiate de crotonyle

(*Méthanoyloxy-1-butène-2*)



J'ai essayé, sans obtenir de rendements avantageux, de préparer cette formine par l'action du formiate de potasse sur le bromure de crotonyle à 150°. On a vu plus haut les résultats de la réaction. Si l'on opère en présence d'alcool ordinaire il paraît se faire surtout du formiate d'éthyle. M. Lorin a constaté le même fait dans des cas voisins. En chauffant à 160° le mélange de bromure de crotonyle et de formiate de potasse, sans employer de dissolvant, on obtient, à côté de bromure de crotonyle non décomposé et de carbure, une petite quantité de formiate de crotonyle. Dans ces conditions les rendements sont très faibles.

Le procédé qui donne les meilleurs résultats est l'éthérification directe. On traite l'alcool par un excès d'acide formique fumant à la température ordinaire. Le liquide s'échauffe légèrement et se colore en jaune. On laisse en contact pendant vingt-quatre heures. En opérant avec 1^{vol} d'alcool et 4^{vol} à 5^{vol} d'acide, l'éthérification est presque complète. On étend d'eau, on sépare la couche éthérée qui surnage, on la lave à l'eau alcaline, puis à l'eau ordinaire, on la sèche sur le chlorure de calcium et on la distille.

Analyse.

Matière employée	0,2835
Acide carbonique	0,6191
Eau	0,2097

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^3H^8O^2$.
C.....	59,55	60,00
H.....	8,22	8,00

Dosage de l'acide formique.

Poids de la matière.....	0,3030
Sulfate de baryte	0,3539
Acide formique	0,1397

soit, en centièmes :

Trouvé.	Théorie.
46,10	46,00

Ce dosage a été effectué en chauffant l'éther en matras scellé à 100° avec un excès d'eau de baryte.

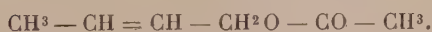
On se débarrasse de la baryte en excès par un courant d'acide carbonique et l'on précipite par l'acide sulfurique la base passée en solution à l'état de formiate.

Le formiate de crotonyle est un liquide incolore, doué d'une odeur caractéristique piquante. Il bout à 108°-109°, sous la pression atmosphérique. Il est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans les composés organiques. Sa densité à 0° est de 0,9301.

Cet éther se saponifie très facilement par les alcalis et il fixe énergiquement le brome.

Acétate de crotonyle

(*Éthanoxyloxy-1-butène-2*)



Cet acétate peut s'obtenir par éthérification directe en chauffant, en tubes scellés, un mélange d'acide acétique cristallisable en grand excès et d'alcool crotonylique. On

étend d'eau le produit de la réaction, on le sature par le carbonate de potasse et l'on sépare l'éther formé de la solution aqueuse. On le lave avec un peu d'eau pour le débarrasser de la petite quantité d'alcool non étherifiée, qu'il peut encore renfermer, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le distille.

On peut aussi préparer l'acétate de crotonyle par l'action du chlorure d'acétyle sur l'alcool au bain-marie. L'acide chlorhydrique formé dans la réaction donne naissance à une petite quantité de chlorure de crotonyle que l'on peut séparer par distillation. Il se forme en même temps une petite quantité de dérivés chlorés saturés. Il n'est pas nécessaire de chauffer au-dessus de 30° à 40° pour que la réaction marche, aussi la quantité de dérivés chlorés saturés formés est très faible.

On obtient le rendement théorique en chauffant à 130°-140°, pendant trois ou quatre heures, un mélange d'alcool crotonylique et d'anhydride acétique en excès. Le produit de la réaction est purifié comme il a été dit plus haut. Son analyse a donné les résultats suivants :

Matière employée	0,1576
Acide carbonique	0,3640
Eau.....	0,1295

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^{10}O^2$.
C.....	62,97	63,15
H.....	9,12	8,77

Dosage de l'acide acétique.

Poids de la matière.....	0,4165
Sulfate de baryte.....	0,4221
Acide acétique.....	0,2173

soit, en centièmes :

Trouvé.	Théorie.
52,17	52,63

La densité de vapeur a été déterminée dans la vapeur d'aniline :

Poids de la matière	0,10
Volume d'air déplacé.....	23 ^{cc} ,8
Hauteur barométrique corrigée...	714 ^{mm} ,5
Température à laquelle la lecture a été faite.....	25°0

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ² .
D.....	3,77	3,96

L'acétate de crotonyle est un liquide incolore, d'odeur caractéristique agréable; il bout à 128°-129° sous la pression atmosphérique; sa densité à 0° est de 0,9338. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans les solvants organiques.

Il se saponifie très facilement par la potasse et fixe énergiquement le brome.

Propionate de crotonyle

(*Propanoyloxy-1-butène-2*)



Le propionate de crotonyle a été préparé par éthérification directe de l'alcool et de l'acide en excès à chaud. On opère comme pour l'acétate; on obtient ainsi un liquide bouillant à 147°-148°, qui se saponifie facilement et fixe le brome.

Soumis à l'analyse, il a donné :

Matière employée	0,2017
Acide carbonique	0,484
Eau.....	0,1751

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ³ H ¹² O ² .
C.....	65,43	65,62
H.....	9,64	9,37

Dosage de l'acide propionique.

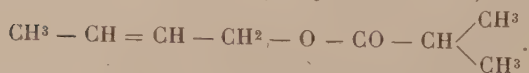
Poids de la matière	0,3812
Sulfate de baryte.....	0,3458
Acide propionique.....	0,21965

Trouvé.	Théorie.
57,62	57,81

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable; il bout à 147°-148° sous la pression atmosphérique. Sa densité à 0° est de 0,9339. Il est très peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, le benzène, etc.

Isobutyrate de crotonyle

(Metho-2-propanoyloxy-1-butène-2)



Ce corps a été obtenu, par éthérification directe, en chauffant l'alcool, avec le triple de son poids d'acide, en tubes scellés à 150° pendant huit heures. On sépare par l'eau l'éther formé, on neutralise par la potasse, on sèche sur le chlorure de calcium et l'on distille.

Le liquide obtenu est incolore, il bout à 158°-159°, sous la pression atmosphérique, son odeur est presque iden-

tique à celle du dérivé butylique correspondant, peut-être un peu plus piquante. Sa densité à 0° est $d_0 = 0,9067$. Il se saponifie très facilement par les alcalis.

Analyse.

Matière employée.....	0,168
Acide carbonique.....	0,4130
Eau.....	0,1528

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{14}O^2$.
C.....	67,03	67,60
H.....	10,10	9,90

Dosage de l'acide isobutyrique.

Poids de la matière.....	0,2761
Sulfate de baryte.....	0,2254
Acide isobutyrique.....	0,1703

soit, en centièmes :

Trouvé.	Théorie.
61,68	61,97

On a également essayé de préparer ce composé par l'action du chlorure d'isobutyryle sur l'alcool. Il est nécessaire de chauffer à la température du bain-marie. Dans ces conditions, l'acide chlorhydrique naissant dans la réaction transforme une partie de l'alcool en donnant le chlorure de crotonyle, que l'on peut facilement isoler des premiers produits de la distillation en quantité notable.

Il y a, de plus, fixation de ce même hydracide sur l'éther non saturé formé. On obtient donc un mélange d'isobutyrate de crotonyle et d'isobutyrate de butyle chloré. Il peut d'ailleurs se faire dans la réaction deux isomères dérivés du butyle monochloré.

Le chlorure de crotonyle peut également fixer une mo-

lécule d'acide chlorhydrique. Il y a encore, dans ce cas, deux isomères possibles.

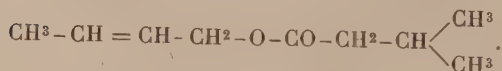
On voit combien la réaction est complexe; en fait, je n'ai isolé que le chlorure de crotonyle; les produits supérieurs de la réaction ne m'ont pas donné de produit à point d'ébullition fixe. Il passe une partie du liquide à la distillation vers 155°-160°. Ce produit a une odeur qui rappelle celle de l'isobutyrate cherché, mais il renferme encore des produits chlorés.

Les produits inférieurs et supérieurs de la distillation sont également chlorés.

Les faibles quantités sur lesquelles j'ai opéré ne m'ont pas permis de tenter avec succès une séparation par distillation fractionnée. Les différents isomères possibles doivent d'ailleurs avoir des points d'ébullition très voisins.

Isovalérate de crotonyle

(Métho-2-butanoyloxy-1-butène-2)



L'isovalérate a été obtenu par éthérification directe. On traite l'alcool en tubes scellés à 150° par trois à quatre fois son poids d'acide isovalérique. On sépare par l'eau, on sèche et l'on rectifie.

Le composé obtenu, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Analyse.

Matière employée.	0,2432
Acide carbonique.....	0,6139
Eau.....	0,2276

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁹ H ¹⁶ O ² .
C.....	68,83	69,23
H.....	10,39	10,25

Dosage de l'acide isovalérique.

Poids de la matière.....	0,4253
Sulfate de baryte.....	0,3089
Acide isovalérique.....	0,2704

soit, en centièmes :

Trouvé.	Théorie.
63,57	64,10

Ce composé est incolore, doué d'une odeur agréable, rappelant celle du valérate de butyle. Il bout à 178°-179°, sous la pression atmosphérique; sa densité, à 0°, est de 0,9012. Insoluble dans l'eau, il se dissout très bien dans les liquides organiques. Il se saponifie très facilement par les alcalis et fixe énergiquement le brome.

Oxyde de méthyle et de crotonyle

(*Méthanoxy-1-butène-2*)



Le bromure de crotonyle fait facilement la double décomposition avec le méthylate de soude.

On laisse tomber goutte à goutte le bromure sur l'alcoolate alcalin. La réaction se déclare immédiatement, avec élévation de température.

On la complète en chauffant pendant quelque temps au bain-marie, au réfrigérant ascendant.

La réaction terminée, on étend d'eau et l'on distille à feu nu. L'éther est entraîné par l'eau et passe avec les premières portions.

Le produit de la distillation est agité avec de l'eau ordinaire, pour enlever les traces d'alcool méthylique entraînées. On le sèche ensuite sur le chlorure de calcium

et on le rectifie ; on obtient ainsi un liquide incolore, mobile, d'odeur caractéristique agréable.

Analyse.

Matière employée.....	0,2321
Acide carbonique.	0,5888
Eau.....	0,2464

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{10}O$.
C.	69,18	69,76
H.	11,79	11,62

Densité de vapeurs.

Cette densité a été prise dans la vapeur d'alcool amylique par la méthode de V. Meyer.

Poids de la matière.....	0 ^{gr} ,061
Volume d'air déplacé.....	16 ^{cc} ,4
Hauteur barométrique corrigée...	739 ^{mm} ,9
Température à laquelle la lecture a été faite.....	23°

ce qui donne :

	Théorie pour $C^5H^{10}O$.
Trouvé.	
3,20	2,98

L'oxyde de méthyle et de crotonyle est un liquide incolore, d'odeur agréable, de densité 0,8035 à 0°. Il se volatilise très rapidement si on l'abandonne à l'air à la température ordinaire ; il bout à 79°, sous la pression atmosphérique. Très peu soluble dans l'eau, ce composé se dissout abondamment dans les divers dissolvants organiques.

Il fixe le brome avec une très grande énergie.

Oxyde d'éthyle et de crotonyle

(Éthanoxy-1-butène-2)



Ce composé se prépare comme son homologue inférieur. La réaction marche également à froid, avec dégagement de chaleur; on voit se former un abondant dépôt de bromure alcalin. On chauffe au bain-marie pour la compléter, on étend d'eau et l'on distille. On lave ensuite le produit obtenu, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le rectifie.

Analyse.

Matière employée.....	0,1278
Acide carbonique.....	0,3353
Eau.....	0,1385

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁶ H ¹² O.
C.....	71,55	72
H.....	12,04	12

Densité de vapeurs.

Densité déterminée dans la vapeur d'alcool amylique par la méthode de V. Meyer :

Poids de la matière.....	0 ^{gr} ,0637
Volume d'air déplacé.....	15 ^{cc} ,2
Hauteur barométrique corrigée....	739 ^{mm}
Température à laquelle la lecture a été faite.....	23°

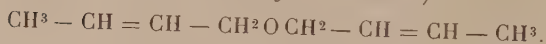
	Trouvé.	Théorie pour C ⁶ H ¹² O.
	3,61	3,47

L'oxyde d'éthyle et de crotonyle est un liquide incolore très mobile, d'odeur éthérée particulière, de densité 0,8206 à 0°. Il se volatilise très rapidement à l'air et bout à 90° sous la pression atmosphérique. Insoluble ou presque insoluble dans l'eau, ce composé se dissout facilement dans presque tous les solvants organiques.

Il fixe le brome avec une grande énergie, en donnant l'oxyde d'éthyle et de butyle bibromé dont l'étude suit.

Oxyde de crotonyle

(*Butène-2-oxy-1-butène-2*)



Ce composé prend naissance, ainsi que nous l'avons vu, dans l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool crotonylique. Il se forme également en très petite quantité à côté des dérivés halogénés, dans l'action des hydracides concentrés sur ce même alcool.

On l'obtient encore en faisant réagir le bromure de crotonyle sur les dérivés potassés ou sodés de l'alcool crotonylique.

Un procédé cité comme moyen d'obtention des oxydes du même genre, et qui consiste à faire réagir l'iodure alcoolique sur l'oxyde de mercure, n'a pas été essayé. Cette réaction, conduite à titre d'essai avec quelques grammes d'iodure d'allyle et un excès d'oxyde de mercure, a donné lieu à une explosion d'une grande violence, quoique la masse n'ait été chauffée qu'au bain-marie, à une température qui ne devait pas dépasser 100°.

M. Reynoso (¹) a signalé la marche explosive de l'action de l'oxyde de mercure sur les iodures alcooliques saturés, mais à des températures bien supérieures.

Lorsque l'on veut préparer l'oxyde de crotonyle par l'action d'un dérivé halogéné de l'alcool sur le dérivé potassé

(¹) REYNOSO, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, vol. XLVIII, p. 385.

ou sodé correspondant, on doit d'abord préparer ce dernier par l'action de l'alcali sec sur l'alcool. Si, en effet, on préparait l'alcoolate par l'action du métal, on aurait toute chance d'hydrogéner l'alcool non saturé et d'obtenir finalement un mélange d'oxyde de crotonyle et d'oxyde de butyle et de crotonyle qu'il serait impossible de séparer.

On fait réagir le chlorure, bromure ou iodure employé sur l'alcoolate à la température ordinaire, en versant goutte à goutte. On chauffe ensuite au bain-marie et l'on sépare à l'aide de la vapeur d'eau.

On obtient ainsi un liquide incolore qui, séché sur le chlorure de calcium et redistillé, a donné, à l'analyse, les chiffres suivants :

Matière employée.....	0,2315
Acide carbonique	0,6431
Eau.....	0,2351

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁸ H ¹⁴ O.
C	75,75	76,19
H	11,28	11,11

L'oxyde de crotonyle est un liquide incolore, d'une odeur éthérée piquante, de densité 0,8895 à 0°. Il bout à 143°-145° sous la pression atmosphérique.

Ce composé est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants organiques. Il fixe énergiquement le brome.

Oxyde d'éthyle et de butyle bibromé

(*Dibromo-2.3-butanoxyl-1-éthane*)



Pour fixer le brome sur l'oxyde d'éthyle et de crotonyle et obtenir un composé défini, il faut opérer à basse tempé-

rature. On laisse tomber goutte à goutte une solution chloroformique de brome au tiers dans l'oxyde refroidi et également étendu de trois à quatre fois son volume de chloroforme sec.

On sépare ensuite le chloroforme par distillation et l'on purifie le produit par fractionnement sous pression réduite. On obtient ainsi, avec un rendement presque théorique, un liquide incolore huileux, qu'une réfrigération très énergique n'a pas permis de faire cristalliser.

Analyse.

Matière employée.....	0,2732
Acide carbonique	0,2725
Eau.....	0,1168

Dosage du brome.

Matière employée.....	0,2431
Bromure d'argent.....	0,3491

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^{12}Br^2O$.
C.....	27,20	27,69
H.....	4,75	4,61
Br.....	61,09	61,53

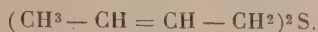
Ce composé répond donc bien à la formule



Il est incolore, d'odeur camphrée légèrement piquante. Il a une densité de 1,7001 à 0°. Il bout à 116°-117° sous 2^{cm}. Traité par le zinc en solution hydraalcoolique, il régénère l'oxyde d'éthyle et de crotonyle point de départ.

Sulfure de crotonyle

(Butène-2-thio-1-butène-2)



Ce composé résulte de l'action du monosulfure de sodium sur le bromure de crotonyle. On laisse tomber goutte à goutte le bromure dans une solution saturée de monosulfure pur dans l'alcool méthylique. La réaction marche à froid. On la complète en chauffant au bain-marie le mélange contenu dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant. Il suffit d'étendre d'eau le produit de l'opération, pour voir surnager une huile jaunâtre, d'odeur d'ail repoussante.

On sépare cette huile de la partie aqueuse, on la sèche sur le chlorure de calcium et on la distille sous pression réduite.

On obtient ainsi un liquide incolore qui, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Matière employée	0,1974
Acide carbonique	0,4843
Eau	0,1769

Dosage du soufre.

Matière employée	0,1338
Sulfate de baryte	0,2226

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{S}$.
C	66,90	67,60
H	9,95	9,90
S	22,84	22,53

La combustion a été faite à l'aide d'un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb, et le dosage du soufre

par la méthode de Carius, en chauffant à 150°-160° pendant une journée.

Le sulfure de crotonyle est un liquide incolore, d'odeur d'ail repoussante, quoique moins prononcée que celle du sulfure d'allyle, son homologue inférieur. Il a une saveur brûlante. De densité 0,9032 à 0°; il bout à 186°-187°, sous la pression atmosphérique, et à 106°-108° sous 5^{cm}.

Abandonné à l'air, ce composé jaunit légèrement. Il fixe énergiquement le brome.

Isosulfocyanate de crotonyle

(*Butène-2-yle-1-thiocarbimide*)



On prépare ce corps par l'action, à chaud, des sulfocyanates alcalins sur le bromure de crotonyle.

On opère, comme dans le cas du sulfure correspondant, en traitant une solution saturée du sulfocyanate dans l'alcool méthylique par le bromure. J'ai opéré indifféremment avec le sulfocyanate d'ammonium ou de potassium.

La réaction marche à froid, en donnant lieu à un échauffement qui peut amener l'ébullition de la liqueur alcoolique.

On sait qu'en opérant à 0° on obtient les sulfocyanates CAzSR ; ces composés sont très instables. Une élévation de température, et notamment la distillation, les transforment en leurs isomères. Dans le cas de l'essence de moutarde, homologue inférieur du composé décrit ici, cette transformation a même lieu, à froid, assez rapidement.

Cette réaction a été effectuée avec quelques grammes de substance et en vue de comparer le produit obtenu avec l'essence de moutarde, aussi n'a-t-on pas essayé d'isoler le sulfocyanate d'abord formé. Le contenu du ballon, où

s'opérait la réaction, a été chauffé au bain-marie; le produit a ensuite été étendu d'eau. L'huile, séparée, a été séchée sur le chlorure de calcium et distillée dans le vide.

On obtient ainsi un liquide incolore qui, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Matière employée	0,2775
Acide carbonique	0,5445
Eau	0,1609

Dosage du soufre.

Matière employée	0,1639
Sulfate de baryte	0,3355

Dosage de l'azote.

Matière employée	0,3254
Azote	4 ^{egr} , 2139

Soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁵ H ⁷ SAz.
C	53,50	53,09
H	6,44	6,19
S	28,12	28,31
Az	12,93	12,39

La combustion a été faite en tube fermé, à l'aide d'un mélange de chromate de plomb et d'oxyde de cuivre. En tube ouvert, la vapeur de l'isosulfocyanate, mélangée à l'oxygène, fuse lorsque l'on chauffe le tube.

Ce composé est un liquide incolore, d'odeur de raifort très prononcée, de saveur brûlante. Il a une densité de 0,9927 à 0°. Il bout à 83°-85° sous 5^{mm}. C'est l'homologue supérieur de l'essence de moutarde.

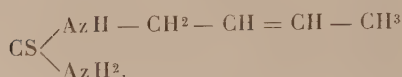
On a signalé la présence de l'isosulfocyanate de butyle secondaire dans l'essence de cochléaria; je crois que l'on peut affirmer sans crainte, en raison de l'odeur si nette

du produit ci-dessus décrit, qu'on le trouvera quelque jour parmi les composés des essences naturelles.

Le corps décrit ici est bien l'isosulfocyanate, et non le sulfocyanate non transformé isomériquement, car, comme les composés renfermant le même groupement fonctionnel, il donne, avec l'ammoniaque, la crotonylthiourée, et les acides le transforment en crotonylamine.

Crotonylthiourée

(*Butényl-2-thiourée*)



Lorsque l'on traite l'isosulfocyanate de crotonyle par l'ammoniaque aqueuse en excès au bain-marie, on dissout rapidement le composé. La solution concentrée abandonne, par refroidissement, un composé cristallisé, incolore, qu'une deuxième cristallisation dans l'eau donne absolument pur.

Un dosage d'azote, effectué avec ce composé, a donné les résultats suivants :

Matière employée	0,1288
Azote	2 ^{es} , 8218

soit, en centièmes :

		Théorie pour C ⁵ H ¹⁰ O ² S.
	Trouvé.	
Az.....	21,90	21,54

Ce produit se présente sous la forme d'écailles cristallines blanches, fondant à 105°; il est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins soluble à froid. Il se dissout également bien dans l'alcool et dans l'éther.

Dicrotonyle

(Octanediène-2.6)



On obtient, comme on l'a vu plus haut, le dérivé diiodé de ce carbure, par transformation spontanée de l'iodure de crotonyle.

Il se forme également par l'action du couple zinc-cuivre ou de la poudre de zinc sur le bromure de crotonyle. La réaction marche également bien avec l'iodure de crotonyle. Le rendement, dans ces dernières réactions, est beaucoup plus élevé que dans le cas des dérivés allyliques correspondants. Il peut atteindre 40 pour 100 du rendement théorique.

Par contre, on obtient de mauvais résultats par l'action du stann-sodium sur l'iodure de crotonyle. La combinaison est beaucoup plus stable que la combinaison allylique correspondante : elle peut même se sublimer en partie inaltérée ; aussi les rendements en carbure sont-ils mauvais, alors que dans le cas des dérivés allyliques ils sont théoriques.

Le dicrotonyle est un liquide incolore, d'odeur rappelant celle des carbures propényliques homologues inférieurs. Ce composé bout à 117°-119° sous la pression atmosphérique.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

Matière employée.....	0,1805
Acide carbonique.....	0,5720
Eau.....	0,1998

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁸ H ¹⁴ .
C.....	86,41	87,27
H.....	12,33	12,72

Le corps analysé pouvait renfermer une trace d'iodure non décomposé, ce qui expliquerait les résultats un peu faibles donnés par l'analyse.

Ce liquide est plus léger que l'eau ; soluble dans les dissolvants organiques, il fixe le brome avec énergie. Le produit de la bromuration renferme deux sortes de cristaux.

Comme j'ai sacrifié la plus grande partie du carbure que j'ai eu entre les mains pour réaliser la préparation du diiodooctène, je n'ai pu poursuivre plus loin l'étude de ces bromures.

Je me propose de la reprendre, en même temps que celle du carbure, dont il sera question à la fin de ce Travail.

CINQUIÈME PARTIE.

Dipropénylglycol

(*Octadiène-2,6-diol-4,5*)



Nous avons vu, plus haut, le mode de préparation de ce composé, que l'on peut ainsi, très facilement, se procurer en partant de l'aldéhyde crotonique.

On l'obtient très pur en le rectifiant dans le vide. C'est un liquide incolore, qui bout de 120° à 122° sous 9^{mm} de pression.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,196
Acide carbonique.....	0,4816
Eau	0,18
II. Matière employée.....	0,3042
Acide carbonique.....	0,7476
Eau	0,2778

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Théorie pour $C^8H^{14}O^2$.
	I.	II.	
C.....	67,01	67,02	67,60
H.....	10,20	10,14	9,86

Ce composé ne distille pas à la pression ordinaire sans décomposition. Il passe bien vers 230° , mais a déjà subi un commencement d'altération. Ne pouvant appliquer la méthode de V. Meyer pour prendre sa densité de vapeur, j'ai eu recours, pour déterminer son poids moléculaire, à la méthode cryoscopique :

Matière employée.....	1 ^{gr} ,4693
Acide acétique.....	63 ^{gr} ,89
Point de congélation de l'acide avant l'addition du composé...	$15^{\circ},27$
Point de congélation après cette addition.....	$14^{\circ},71$
Abaissement du point de congé- lation.....	$0^{\circ},56$

$$PM = \frac{39 \times 100 \times 1,4693}{0,56 \times 63,89} = 160;$$

ce qui donne

		Calculé.
PM.....	160	142

Ces résultats conduisent à la formule $C^8H^{14}O^2$. Ce corps est un liquide incolore, de même consistance que le glycol ordinaire, d'odeur douce légèrement carburée; cette odeur devient piquante à l'air. Sa saveur est brûlante, un peu amère. Il bout de 120° à 122° sous 9^{mm} et se décompose partiellement, si on le distille à la pression atmosphérique.

La majeure partie passe cependant inaltérée, vers 230° . Sa densité à 0° est de 0,9833.

Il est soluble dans l'eau en toutes proportions, dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Refroidi à basse température, il devient très épais ; mais je n'ai pu parvenir à le faire cristalliser.

Considérant qu'il se forme comme la pinacone, en partant de l'acétone, on est conduit à lui attribuer la formule développée



que les recherches suivantes viendront démontrer.

Ce glycol peut exister sous deux modifications différentes, car il contient deux carbones asymétriques et la molécule peut avoir un plan de symétrie.

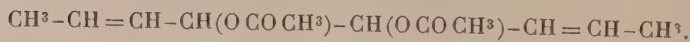
Ce composé peut donc être soit un racémique, soit un inactif indédoublable, soit un mélange des deux.

La fixité de ses constantes, ainsi que celles de son éther diacétique, conduit à supposer que c'est un produit unique.

Comme, d'autre part, une tentative de dédoublement, opérée par M. J.-A. Le Bel sur l'homologue inférieur, est restée sans résultat, quoique les moisissures se soient très bien développées sur des solutions à 1 pour 100, j'en conclurai que je me trouve également en présence de l'inactif indédoublable, me réservant de contrôler cette assertion plus tard par l'étude des produits de l'oxydation.

Diacétine du dipropénylglycol.

(*Diéthanoyloxy*l-4.5-octanediène-2.6).



On peut très facilement démontrer, par l'action de l'anhydride acétique, que le corps précédemment étudié renferme deux oxyhydyles. Chauffé, en effet, à 145°-150° pendant six heures, avec un excès d'anhydride, le glycol

donne un liquide incolore de densité = 1,0170 à 0°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; bouillant à 149°-150° sous 29^{mm} et se décomposant partiellement à la distillation sous la pression atmosphérique en passant vers 245°.

Soumis à l'analyse, il a donné :

Matière employée.....	^{gr} 0,2415
Acide carbonique.....	0,5622
Eau.....	0,1802

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ¹² H ¹⁸ O ⁴ .
C.....	63,48	63,71
H.....	8,28	7,96

Chauffé à 100° en tube scellé avec un excès d'une solution titrée de baryte alcoolique, il régénère le glycol, et le dosage de l'acide acétique conduit aux chiffres suivants :

Poids de la matière.....	^{gr} 0,4426
Acide acétique.....	0,2334

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ¹² H ¹⁸ O ⁴ .
	52,50	53,09

J'ai également déterminé son poids moléculaire par la méthode cryoscopique. Voici les résultats obtenus :

Matière employée.....	^{gr} 1,325
Acide acétique.....	51,87
Point de congélation avant l'opération.....	15,27 ^o
» » après ».....	14,87
Abaissement du point de congélation....	0,40

D'où

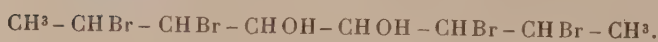
$$PM = \frac{39 \times 100 \times 1,325}{0,40 \times 51,87} = 249;$$

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O ⁴ .
PM.....	249	226

Dérivés tétrabromés du dipropénylglycol.

(Tétrabromo-2.3.6.7-octanediol-4.5).



Le dipropénylglycol fixe le brome avec une très grande énergie, et en se résinifiant si l'on ne prend pas de précautions.

Pour opérer cette réaction dans de bonnes conditions, il faut étendre le glycol de trois à quatre fois son volume de chloroforme et étendre également le brome de deux fois son volume du même dissolvant.

Si l'on dépasse ces limites de dilution, la fixation du brome, d'abord facile, deviendra très lente avant d'être complète. On obtiendra une masse épaisse, dont il sera très difficile de tirer quelque produit défini.

Au début de la fixation du brome, il faut refroidir très énergiquement à -15° , -20° , soit avec la glace et le sel, soit avec le chlorure de méthyle.

On laisse tomber la solution chloroformique de brome goutte à goutte, en surveillant la température. On arrête l'addition de brome dès que la solution conserve une coloration rougeâtre persistante. On peut alors laisser monter le thermomètre jusqu'à 15° , 20° , tout en fixant encore quelques gouttes de brome.

A ce moment on doit arrêter la réaction. Quoi qu'on fasse, on ne fixe jamais la quantité théorique du brome.

La liqueur, à la fin de la réaction, est probablement trop diluée pour que cette fixation marche bien.

On doit toujours s'arrêter dès que, à $+10^{\circ}$, $+15^{\circ}$, la coloration persiste ; on se débarrasse de l'excès de brome avec une goutte de glycol.

La liqueur obtenue est incolore ou plutôt à peine jaunâtre. On chasse rapidement le chloroforme dans un courant d'air sec. Quelles que soient les précautions prises, il y a toujours à ce moment destruction d'une partie du produit avec dégagement d'acide bromhydrique.

On obtient une masse pâteuse qui, abandonnée du jour au lendemain, se remplit de fines aiguilles feutrées.

On peut laisser quelque temps dans le vide. Lorsque le dépôt d'aiguilles paraît complet, on reprend la masse par le benzène. Les aiguilles restent insolubles. On les purifie en les dissolvant dans un peu de chloroforme et en les précipitant de cette solution par l'addition d'un grand excès d'éther de pétrole léger. On obtient ainsi un produit parfaitement blanc.

On peut également, dans la préparation, traiter la masse pâteuse encore imprégnée de chloroforme par une ou deux fois son volume d'éther de pétrole. Il se sépare d'abord un produit résineux rougeâtre mélangé d'aiguilles.

Le liquide incolore qui surnage, additionné d'un grand excès d'éther de pétrole, laisse alors déposer très blanches les fines aiguilles déjà signalées plus haut.

Des fractionnements par dissolution de la masse obtenue tout d'abord permettent d'en retirer également une certaine quantité de produit cristallisé.

Si l'on abandonne à une évaporation lente la solution benzénique ou la solution dans l'éther de pétrole, d'où se sont déjà déposées abondamment les fines aiguilles, on obtient d'abord les mêmes cristaux.

A un moment donné de l'évaporation, on voit se former à côté de ces aiguilles des lames quadrangulaires.

On peut, par cristallisation fractionnée, isoler un mélange des deux produits cristallisés.

Si l'on continue l'évaporation, on obtient une certaine quantité de ces lamelles toujours souillées d'aiguilles.

On peut purifier ces cristaux en les traitant par un peu d'acétone ou d'alcool méthylique, dans lesquels ils sont peu solubles.

Le premier de ces composés se forme toujours en abondance; on l'obtient très pur par dissolution à saturation dans le chloroforme, dans lequel il est très soluble, et précipitation par l'éther de pétrole.

Il fond à 123° et se décompose un peu au-dessus de cette température, avec dégagement d'acide bromhydrique.

Par l'action des dissolvants à chaud, il se colore rapidement.

Soumis à l'analyse, ce composé a donné :

Matière employée.....	$\frac{gr}{0,3035}$
Acide carbonique.....	0,223
Eau.....	0,0896
Matière employée.....	0,1773
Bromure d'argent.....	0,2860

soit, en centièmes :

	Trouvé,	Théorie pour $C^8H^{14}Br^4O^2$.
C.....	20,04	20,77
H.....	3,27	3,03
Br.....	68,63	69,26

Le second produit défini obtenu dans la réaction se forme en quantité beaucoup plus faible que le précédent; il est très difficile d'en obtenir une quantité notable pure.

Différents échantillons triés à la pince renfermaient encore un peu du premier dérivé. Par dissolution frac-

tionnée on arrive à un produit fondant à 171° et s'altérant au-dessus de cette température.

Il se présente sous la forme de lamelles ; plus soluble que le composé précédent dans le benzène et le chloroforme, il l'est moins, au contraire, dans l'acétone et l'alcool méthylique.

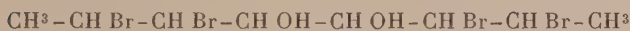
Son analyse conduit au même résultat que l'analyse du composé en aiguilles :

Matière employée.....	0,2247
Bromure d'argent.....	0,3621

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{14}O^2Br^4$.
Br.....	68,54	69,26

La formule des tétrabromures du glycol



renferme six carbones asymétriques; on peut donc prévoir l'existence de nombreux isomères difficiles à séparer en raison de leurs propriétés probablement presque identiques.

D'autre part, ces composés sont moins stables que les dérivés en C^6 correspondant. Malgré toutes les précautions on ne parvient pas à empêcher le dégagement d'acide bromhydrique dans la bromuration : aussi n'ai-je pu séparer que deux isomères cristallisés. Il reste toujours une masse résineuse dont j'ai vainement essayé d'extraire des composés définis.

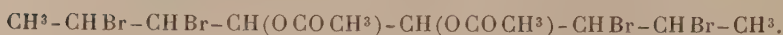
En traitant cette substance par l'anhydride acétique en présence d'une trace de chlorure de zinc, je ne suis parvenu qu'à isoler une petite quantité d'une diacétine tétrabromée cristallisée dont il sera question plus loin.

La bromuration effectuée dans différents solvants, sul-

fure de carbone, benzène, etc... ne donne pas de meilleurs résultats. C'est le chloroforme qui permet d'opérer dans les meilleures conditions.

Dérivé tétrabromé de la diacétine du dipropénylglycol

(*Diethanoyloxy-4.5-tétrabromo-2.3.6.7-octane*)



La bromuration de la diacétine, dans les mêmes conditions que celle du glycol, a été essayée.

La fixation du brome s'opère très mal; immédiate pour les premières parties, la moitié de la quantité théorique n'a pas encore été fixée que déjà elle s'arrête quel que soit le dissolvant.

Si l'opération est conduite très lentement, on arrive à fixer un peu plus de brome, mais bientôt la coloration rouge persiste et, malgré la température, il se dégage de l'acide bromhydrique.

On ne réussit pas à isoler un composé défini des produits de la réaction.

Lorsque l'on opère avec la diacétine du divinylglycol, la réaction marche également beaucoup plus mal qu'avec le glycol lui-même.

Ceci est-il dû à l'augmentation du poids moléculaire ou simplement à la présence de radicaux comme le groupement acétyle? On sait déjà que certains composés phénylés non saturés ne fixent plus le brome.

On peut cependant parvenir à une diacétine tétrabromée en diacétylant le tétrabromure au lieu de bromer la diacétine.

On fait réagir l'anhydride acétique en excès en présence d'une trace de chlorure de zinc sur le tétrabromure du glycol.

La réaction est immédiate et cette méthode classique donne d'excellents résultats.

La diacétine tétrabromée obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau pour lui enlever toute trace d'acide.

On la purifie par dissolution à chaud dans l'alcool. Elle cristallise en petits prismes incolores par refroidissement.

Soumis à l'analyse ce composé a donné les résultats suivants :

Matière employée.....	0,3405
Acide carbonique.....	0,3298
Eau.....	0,0999

Dosage du brome.

Matière employée.....	0,3304
Bromure d'argent.....	0,4509

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{18}O^4Br^4$.
C.....	26,40	26,37
H.....	3,25	3,29
Br.....	58,07	58,61

Ce composé fond à 141° , est complètement insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool à froid; il s'y dissout au contraire abondamment à chaud.

Ce composé est identique à celui que je suis parvenu à isoler en très petites quantités des produits de la réaction de l'anhydride acétique sur les résines obtenues dans la bromuration du glycol.

On peut également en isoler de faibles quantités des produits de la bromuration directe de la diacétine.

ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR LE DIPROPÉNYLGLYCOL.

Cette réaction est tout à fait comparable à celle du brome.

On traite le glycol pur dissous dans vingt fois son poids d'eau, par la quantité théorique d'acide hypochloreux étendu également au vingtième. On titre l'acide au moment du besoin et on le verse peu à peu dans la solution froide du glycol. Il y a fixation immédiate. On refroidit la solution soit par la glace, soit par un courant d'eau, car la fixation donne naissance à un dégagement de chaleur notable. On peut laisser la température atteindre 20° sans que les rendements soient modifiés.

Si l'on a ajouté un léger excès d'acide hypochloreux on peut facilement s'en débarrasser en ajoutant une à deux gouttes du glycol. La réaction peut être suivie à l'aide du papier ioduré amidonné. Une goutte de solution d'acide hypochloreux suffit pour donner une coloration et une goutte de glycol pour rendre immédiatement la solution inactive sur le papier amidonné.

Lorsque la fixation est terminée, on filtre, pour enlever une trace de résine formée dans l'opération. La liqueur obtenue est tout à fait incolore.

On la distille au bain-marie, sous pression réduite, jusqu'à séparation à peu près complète de l'eau.

Le résidu de la réaction, épais, jaunâtre, abandonné à lui-même du jour au lendemain, se remplit de cristaux en aiguilles. On les sépare de l'huile épaisse qui les imprègne en reprenant par l'éther.

Dans ces conditions les parties sirupeuses sont rapidement dissoutes ; les cristaux, au contraire, sont très peu solubles.

On les sépare à la trompe et on les lave avec un peu d'éther.

On les reprend par l'eau bouillante dans laquelle ils se dissolvent rapidement. La solution, filtrée, cristallise par refroidissement. Deux cristallisations donnent un produit pur. Le rendement est de 7 à 8 pour 100 du rendement théorique.

Soumis à l'analyse ce composé a donné les résultats suivants :

Matière employée	0,2515
Eau.....	0,1445
Acide carbonique	0,3608

Dosage du chlore.

Matière employée	0,1438
Chlorure d'argent.....	0,1648

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{16}Cl^2O^4$.
C.....	39,13	38,86
H.....	6,38	6,47
Cl.....	28,35	28,74

Ce composé est donc bien une dichlorhydrine d'un alcool hexatomique en C^8 .

L'acide hypochloreux pouvant se fixer de différentes manières sur la molécule du glycol, je ne donnerai pas de formule de constitution de ce corps. La position de deux chlores et de deux oxydryles reste indéterminée.

Cette dichlorhydrine cristallise en petites lamelles incolores fondant à 222° - 223° lorsqu'elle est chauffée brusquement. Chauffée lentement, elle commence à s'altérer bien au-dessous de cette température. Presque insoluble dans l'eau à froid, elle s'y dissout facilement à chaud. C'est sur cette propriété qu'est basée sa purification. Elle est également presque insoluble dans l'alcool et l'éther.

Elle est entraînée par la vapeur d'eau à l'ébullition sous pression réduite. En effet, si l'on abandonne dans le vide, sur l'acide sulfurique, la solution qui a passé à la distillation dans la préparation de ce corps, on obtient pour ^{lit} de solution de 3^{er} à 4^{er} d'un produit visqueux qui ne

tarde pas à cristalliser en grande partie. On peut identifier ces cristaux avec ceux de la dichlorhydrine.

C'est le seul dérivé cristallisé obtenu; la théorie permet cependant d'en prévoir plusieurs.

Il reste, après évaporation de l'éther employé pour séparer le composé précédent une masse visqueuse très peu colorée dont on n'a pas réussi à extraire un dérivé défini.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR LA DICHLORHYDRINE.



Pour démontrer l'existence de quatre oxhydryles dans la formule du composé précédent, on l'a traité par l'anhydride acétique en présence d'une trace de chlorure de zinc. La réaction est très rapide. La dichlorhydrine se dissout dans l'anhydride dès que l'on chauffe, et, par refroidissement, quelques instants après, il se précipite la dichlorotétracétine cristallisée.

On se débarrasse de l'acide acétique et de l'excès d'anhydride en traitant par l'eau dans laquelle le nouveau composé est insoluble. On obtient un produit solide très blanc, presque insoluble dans l'alcool et l'éther, même à chaud.

On le fait cristalliser très facilement dans l'acide acétique. Il s'y dissout, en effet, abondamment à l'ébullition et se précipite presque entièrement en petits prismes par refroidissement.

Ce composé, à chaud, se volatilise rapidement sans se décomposer. Chauffé brusquement, il fond à 217° en un liquide incolore.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

Matière employée	0,3225
Acide carbonique	0,5398
Eau	0,1704

Dosage du chlore.

Matière employée	0,4582
Chlorure d'argent	0,3151

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{24}O^8Cl^2$.
C	45,64	46,26
H	5,87	5,78
Cl	16,99	17,11

Ce composé est donc bien une dichlorotétracétine.

En possession de cette substance, on a essayé de remonter à l'alcool hexatomique correspondant. On peut enlever le chlore par l'acétate d'argent en chauffant à 140° en présence d'un excès d'acide acétique. On constate que le chlore est passé à l'état de chlorure d'argent ; mais la réaction ne donne qu'un produit épais, visqueux, que l'on n'a pas réussi à obtenir cristallisé.

Ce point demande de nouvelles recherches. Je me propose d'y revenir avec une quantité plus considérable de matière.

ESSAI D'OBTENTION DE LA DICHLORHYDRINE DU DIPROPÉNYLGLYCOL.

De nombreux essais ont été tentés pour parvenir à préparer ce corps à l'état pur. L'action de l'acide chlorhydrique fumant à 0°, puis celles du trichlorure et du pentachlorure de phosphore ont été successivement essayées sur le glycol. On obtient toujours de mauvais rendements en un liquide sans point d'ébullition fixe, incolore aussitôt après distillation, mais qui, abandonné à lui-même, ne tarde pas à prendre très rapidement une coloration rouge noirâtre. Des dosages de chlore effectués avec ce produit donnent toujours des résultats trop faibles.

Quoi que l'on fasse, ou l'on résinifie la matière en opérant

rant à température élevée, ou l'on arrête en partie la réaction en opérant entre 0° et 10° . Dans ces conditions, on obtient un mélange de mono et de dichlorhydrine qu'il est impossible de séparer par distillation fractionnée sous pression réduite. Ces deux corps doivent eux-mêmes se décomposer, en partie, en donnant de l'acide chlorhydrique et des produits complexes.

Voici un mode opératoire qui a été suivi :

Dans un excès de pentachlorure de phosphore liquéfié à l'aide d'un peu de trichlorure et refroidi vers 0° , on laisse tomber le glycol goutte à goutte, en évitant d'en mettre une quantité trop grande en présence du chlorure de phosphore sans que la réaction ait eu lieu. Il ne faut pas refroidir au-dessous de 0° , car on arrête ainsi toute réaction, et, lorsque celle-ci part ensuite, l'élévation de température est considérable, et la matière est complètement résinifiée.

On peut, à la fin de l'opération, laisser remonter la température à 20° - 25° . Quoi qu'on fasse, il y a toujours dégagement d'acide chlorhydrique dès que la température s'élève. On abandonne ensuite à la température ordinaire pendant quelque temps, puis on verse peu à peu sur de la glace pilée pour détruire l'excès de chlorure de phosphore en évitant tout échauffement.

On lave le liquide épais obtenu d'abord à l'eau légèrement alcaline, puis à l'eau ordinaire, jusqu'à neutralisation. On sèche ensuite sur le chlorure de calcium et l'on distille sous une très faible pression, en employant des ballons à distiller fermés à l'aide de bouchons en liège, car les bouchons en caoutchouc sont très rapidement attaqués par les produits obtenus.

Dans le cours de la distillation, la matière se décompose en dégageant constamment de l'acide chlorhydrique.

Si l'on fractionne les portions qui passent, on obtient, sous 15^{mm} à 18^{mm} de pression, un liquide très mobile

bouillant entre 80° et 90°, sans point fixe précis, donnant comme teneur en chlore des nombres intermédiaires entre la dichlorhydrine et le carbure chloré que celle-ci peut donner, en perdant de l'acide chlorhydrique, d'après l'équation



Il passe ensuite entre 95° et 105° un liquide plus dense, donnant alors des nombres beaucoup plus proches du chiffre théorique correspondant à la dichlorhydrine, mais toujours trop faibles de plus d'une unité.

Les portions supérieures, passant vers 120°, donnent des résultats à l'analyse, qui permettent de les rapprocher de la monochlorhydrine. Cette portion, d'ailleurs, devient visqueuse quand on la soumet à un abaissement de température notable.

Les liquides incolores, aussitôt après leur préparation, ne tardent pas à se colorer à la lumière. Si on les rectifie on n'obtient pas de meilleurs résultats.

Soumis à une réfrigération très énergique, ils se refusent à cristalliser; il en est de même du produit brut de la réaction.

Si l'on soumet ce dernier composé à l'action de la potasse alcoolique ou de l'éthylate de sodium, on décompose encore la dichlorhydrine en formant probablement le carbure chloré



avec enlèvement d'acide chlorhydrique.

Ce carbure doit, en même temps, plus ou moins se résinifier; aussi, quoi que l'on fasse, le liquide provenant de la réaction n'a pas de point d'ébullition fixe et contient du chlore.

ESSAI D'OBTENTION DE LA DIBROMHYDRINE DU DIPROPÉNYLGLYCOL.

Dans l'espérance d'obtenir un produit solide facile à purifier, c'est par l'étude de ce composé que les recherches sur les produits de substitution du glycol avaient été commencées.

L'action du tribromure de phosphore, conduite comme il a été dit pour le dérivé chloré, donne une huile épaisse qu'une réfrigération très énergique n'a pas permis de faire cristalliser. L'expérience a été répétée un grand nombre de fois sans plus de succès. Ce composé se détruit également à la distillation sous pression réduite.

Les essais les plus divers ont été tentés sans succès pour parvenir à un produit défini.

En dehors de l'action du tribromure de phosphore sur le divinylglycol, qui donne la dibromhydrine cristallisée correspondante, ainsi que l'a reconnu M. Griner ⁽¹⁾, j'ai moi-même observé que l'acide bromhydrique fumant en excès à 0° donne le même résultat; on voit les cristaux se séparer presque immédiatement après la dissolution du glycol dans l'acide.

Cette réaction, essayée avec le dipropénylglycol homologue supérieur du composé divinylque, donne une huile lourde, épaisse, incristallisable et indistillable.

On a également essayé d'étendre le glycol en réaction par différents solvants, les résultats n'ont pas été meilleurs.

Si l'on opère dans l'acide acétique, la solution maintenue froide se remplit de magnifiques cristaux; ce n'est pas d'ailleurs la dibromhydrine cherchée qui cristallise ainsi, mais bien de l'acide phosphoreux.

Dans l'impossibilité de purifier ce produit par les pro-

(1) GRINER, Thèse, p. 77.

cédés en usage, on a essayé quelques réactions qui permettent de conclure qu'il est constitué pour une partie par la dibromhydrine possible.

1° La potasse alcoolique donne, comme dans le cas des dérivés chlorés, et avec un mauvais rendement un produit sans point d'ébullition fixe, encore bromé et très instable : c'est probablement le carbure bromé et ses produits de transformation.

2° La dibromhydrine brute, obtenue dans l'action du tribromure de phosphore sur le glycol, fixe énergiquement le brome en donnant à basse température un produit résineux épais, rouge noirâtre, d'où l'éther de pétrole permet de séparer un composé cristallisé bromé, identique à un produit que nous allons encore obtenir dans différentes circonstances.

Sauf le bromure cristallisé, ci-dessus cité et obtenu en très faible quantité, les recherches poursuivies jusqu'à ce jour sur les produits de substitution du glycol ne m'ont donné aucun produit nettement défini. J'ai cependant sacrifié beaucoup de matière à ces expériences.

Diméthyltrivinyle

(*Octanetriène-2.4.6*)



Lorsque l'on traite la dichlorhydrine impure du dipropénylglycol, passant entre 95° et 105°, par la poudre de zinc ou le couple zinc-cuivre en liqueur hydroalcoolique, on voit se produire une réaction immédiate, avec un fort dégagement de chaleur si l'opération n'est pas conduite lentement. Si l'on distille, il passe un liquide d'odeur carburée très nette, mais ce composé est encore chloré. Le faible rendement obtenu n'a pas permis d'isoler un composé pur à point d'ébullition fixe.

Ce corps, abandonné à lui-même à l'air, se résinifie très rapidement en prenant une odeur piquante.

En flacon bouché il se transforme en quelques jours en un produit amorphe solide.

Il fixe énergiquement le brome en donnant le même dérivé bromé que celui qui a été obtenu par la fixation du brome sur la dibromhydrine impure.

Cette dernière, traitée dans les mêmes conditions par le couple, donne également un liquide encore bromé, sans point d'ébullition fixe, d'odeur carburée.

Ce composé fixe également le brome à basse température en donnant une huile épaisse d'où ne tardent pas à se séparer des cristaux identiques à ceux déjà cités.

Le mode de formation de ce corps permet de supposer que le carbure formé répond à la formule



et qu'il est souillé suivant son origine par le composé



ou le dérivé bromé correspondant.

On peut expliquer la réaction de la manière suivante : En présence du couple zinc-cuivre il y a enlèvement des deux chlores ou des deux bromes en position voisine et formation d'une troisième liaison éthylénique dans la molécule; mais, en raison de l'instabilité des produits en réaction, il y a toujours, soit dans leur préparation, soit ensuite, départ d'une molécule d'hydracide pour une partie du composé et formation de carbures halogénés très instables et déjà en partie altérés.

Le carbure triéthylénique lui-même, renfermant trois doubles liaisons bisubstituées, peut d'ailleurs être un mélange d'isomères.

Son instabilité très grande doit faire écarter l'hypothèse d'une fermeture de la chaîne.

Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de ce corps dont je n'ai eu que fort peu entre les mains et à l'état impur. Je compte la reprendre en même temps que celle du carbure diéthylénique dont j'ai parlé plus haut.

L'étude de ces composés n'est pratiquement possible qu'avec une quantité notable de substance.

Je me propose d'ailleurs de commencer d'abord par l'étude de l'homologue inférieur triéthylénique en C⁶ qui, d'après les essais préliminaires que j'ai faits, me paraît beaucoup plus facile à obtenir.

CONCLUSIONS.

Ce travail débute par l'étude des procédés de préparation de l'aldéhyde crotonique et précise les conditions nécessaires pour obtenir de bons rendements.

L'oxydation de cette aldéhyde a permis de démontrer que ce composé était bien un produit unique et non un mélange d'isomères.

La réduction par le couple zinc-cuivre a permis de préparer l'alcool crotonylique pur. On n'avait obtenu, jusqu'à ce jour, qu'un mélange d'alcools crotonylique et butylique normal.

On obtient également ainsi un nouveau glycol diéthylénique, le dipropénylglycol.

Par fixation de brome sur l'alcool crotonylique, il se forme l'alcool butylique normal bibromé



cristallisé. Ce composé avait été signalé comme un produit huileux.

On obtient très facilement et avec d'excellents rendements, par éthérification directe, les chlorure, bromure et iodure de crotonyle. Le produit formé étant insoluble dans l'excès d'acide, la réaction est très rapide et presque complète.

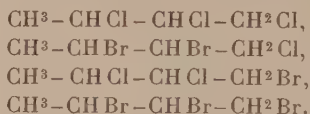
L'action soit de la poudre de zinc, soit du couple zinc-cuivre, sur les dérivés halogénés non saturés précédents, donne le butène symétrique



et le carbure diéthylénique



Les chlorure et bromure de crotonyle ont permis également de préparer les dérivés suivants du butane normal :



L'action du formiate de potasse sur le bromure de crotonyle donne surtout du divinyle



Pour expliquer la réaction, on doit admettre le passage d'une double liaison propénylique à une double liaison vinylique. La forme stable est la forme symétrique. Il se passe là une curieuse transformation isomérique.

L'iode de crotonyle, à la lumière, se transforme spontanément en diiodure de dicrotonyle. Ce corps a d'ailleurs été reproduit par synthèse, en partant du carbure. C'est un cas de transformation spontanée d'un corps en un polymère avec liaison par le carbone et modification complète de la constitution.

Parmi les dérivés de l'alcool crotonylique, on a obtenu et étudié également :

- Le formiate de crotonyle ;
- L'acétate de crotonylè ;
- Le propionate de crotonyle ;
- L'isobutyrate de crotonylè ;

L'isovalérate de crotonyle;
 L'oxyde de méthyle et de crotonyle;
 L'oxyde d'éthyle et de crotonyle;
 L'oxyde d'éthyle et de butyle normal bibromé;
 L'oxyde de crotonyle.

Dans ces dernières préparations, on a pu constater la grande facilité avec laquelle, dès la température ordinaire, on obtient des produits de substitution, lorsqu'on opère avec les composés de formule



X représentant un élément halogène; le voisinage de la double liaison, en empêchant le départ d'hydracide par enlèvement d'hydrogène au carbone α , facilite les réactions tendant à substituer un radical quelconque à l'halogène.

Le sulfure et l'isosulfocyanate s'obtiennent également par substitution avec d'excellents rendements. Ces corps rappellent tout à fait leurs homologues inférieurs allyliques, les essences d'ail et de moutarde.

L'isosulfocyanate a permis d'obtenir très facilement la crotonylthiourée.

Dans la série en C^8 , le corps obtenu dans l'hydrogénation de l'alcool crotonylique est bien un glycol diéthylénique, car il donne une diacétine et fixe quatre bromes.

Cette dernière réaction a permis de préparer deux tétrabromures cristallisés dont l'isomérisie doit être stéréochimique.

Il est intéressant de constater que, si la bromuration de la diacétine s'opère très mal, on peut très facilement diacétyler le tétrabromure.

La fixation d'acide hypochloreux sur le glycol a donné une dichlorhydrine d'une diméthylhexite.

On peut également préparer la dichlorotétracétine de cette diméthylhexite.

Les méthodes classiques ne permettent pas de remonter à l'hexacétine correspondante; ceci est dû probablement au fait suivant : les chlores sont fixés sur des carbones secondaires dans la position



On a d'ailleurs constaté que les méthodes qui permettent de passer de la dichlorhydrine biprimaire de la mannite à la diacétine correspondante ne donnent aucun résultat dans le cas précédent.

Malgré de nombreuses expériences, on n'a pu réussir à préparer pures les dichlorhydrine et dibromhydrine du dipropénylglycol. On peut cependant démontrer l'existence de ces corps, car l'action du couple zinc-cuivre sur ces dérivés impurs donne un carbure non saturé donnant un bromure cristallisé.

De l'ensemble de ces recherches, les deux faits suivants méritent surtout d'être retenus :

1° Le couple zinc-cuivre, qui est absolument sans action sur les aldéhydes et les acétones saturées, donne, avec les composés non saturés de même fonction, l'alcool éthylénique sans mélange d'alcool saturé. C'est une réaction que je me réserve d'étendre et qui serait un excellent procédé général pour préparer purs les alcools non saturés homologues de l'alcool allylique.

2° Les composés en C^4 , renfermant une double liaison entre les carbones α et β , donnent très facilement naissance à des dérivés en C^8 avec soudure par le carbone.

Cette propriété leur paraît propre. En effet, le glycol en C^8 se forme avec des rendements de 60 pour 100. Ils sont donc bien supérieurs à ceux qui ont été obtenus dans la formation d'une pinacone quelconque dans la série grasse.

Le dicrotonyle s'obtient en partant de l'iodeure de crotonyle avec 40 pour 100 de rendement, alors que l'iodeure

d'allyle, dans les mêmes conditions de réaction, ne donne que des traces de diallyle.

Enfin, l'iodure de crotonyle se transforme spontanément et rapidement en diiodure de dicrotonyle ; l'iodure d'allyle, ainsi que je m'en suis assuré, est très lentement transformé et même, au bout de plusieurs années, il ne s'est formé qu'une faible quantité de diallyle ou de ses dérivés iodés.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 avril 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 avril 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Mesure des indices de réfraction.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 avril 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 avril 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25831 Quai des Grands-Augustins, 55.

